

ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA GENERATING METHOD AND DEVICE AND SURFACE TREATMENT METHOD

Publication number: JP10275698

Publication date: 1998-10-13

Inventor: MIYASHITA TAKESHI; MIYAJIMA HIROO; KOIKE TAKASHI; MORI YOSHIAKI

Applicant: SEIKO EPSON CORP

Classification:

- international: H05H1/46; C23F4/00; H01L21/027; H01L21/302; H01L21/304; H01L21/3065; H05H1/46; C23F4/00; H01L21/02; (IPC1-7): H05H1/46; C23F4/00; H01L21/027; H01L21/304; H01L21/3065

- European:

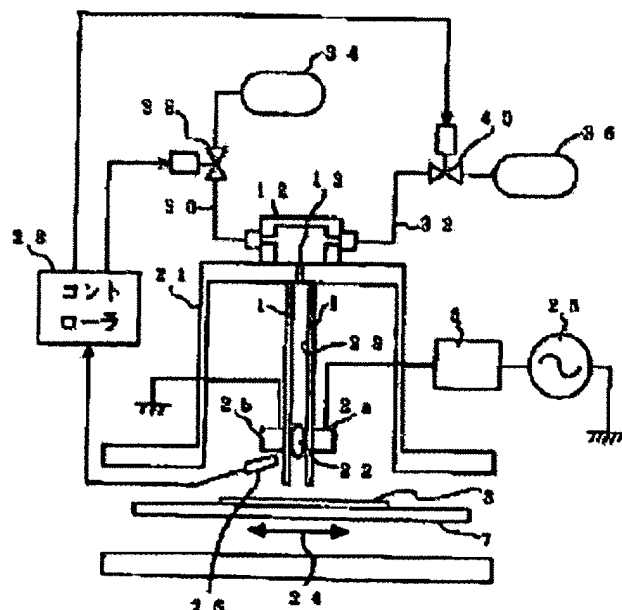
Application number: JP19970169010 19970625

Priority number(s): JP19970169010 19970625; JP19970017200 19970130

Report a data error here

Abstract of JP10275698

PROBLEM TO BE SOLVED: To greatly reduce the consumption of rare gas including helium gas and easily generate plasma under atmospheric pressure. **SOLUTION:** Oxygen gas and helium gas are supplied from an oxygen gas cylinder 34 and a helium gas cylinder 36 to a gas flow passage 23 formed with a dielectric 1 and high frequency voltage is applied between electrodes 2a, 2b with a high frequency power supply to generate plasma in a plasma generation area 22. Then, the supply of the helium gas is stopped, plasma is generated only by oxygen gas and a resulting active component is radiated to a material to be treated 8 to perform ashing or etching treatment to the material.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

...

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the surface treatment approach at the atmospheric pressure plasma production approach and equipment list which generate the plasma which starts the plasma production approach of generating the plasma, especially processes the front face of a processed object under atmospheric pressure.

[0002]

[Description of the Prior Art] The oxygen plasma forms into a vacuum as the removal approach of the former and the organic substance, and the processing which disassembles and removes the organic substance using the ashing processing which removes using the ashing processing which oxidizes, gasifies and removes, and the ozone generated by corona discharge etc. under atmospheric pressure, the organic substance, i.e., the resist, applied to the semi-conductor substrate etc. by the generated oxygen radical, or a UV (ultraviolet rays) is known.

[0003] However, in order that the organic substance removal approach by ashing using the vacuum plasma may require a vacuum housing, an exhaust air pump, etc., equipment is enlarged and complicated, and it has the need of performing evacuation also in productivity while it is moreover expensive and processing cost goes up, and has the technical problem that the quantity which can be processed is restricted.

[0004] Moreover, although impress the high voltage by which is dozens of kHz in frequency from dozens of Hz, and the pressure up was carried out to about ten kV, and the corona discharge treatment and silent discharge which are known as electrodischarge treatment which does not use helium under atmospheric pressure make it discharge, and generate ozone and the oxidizing power removes the organic substance, since the oxidizing power of ozone is [approach / this / the active species of oxygen] small, improvement in the speed of removal processing of the organic substance is difficult.

[0005] On the other hand, it is comparatively cheap and the approach of processing by the plasma formed by atmospheric pressure or the pressure of the near as a means which raises productivity is proposed as it is opened to the public in the publication-number 07 1 No. 245192 official report in order to solve such a technical problem for example. And in JP,07-245192,A, in order to raise the adhesion of IC of a processed object, and mold resin before mold resin enclosure, the organic substance adhering to IC is removed and the surface treatment which raises wettability is indicated. Using the gas which is easy to discharge, for example, gaseous helium with low breakdown voltage, as gas for plasma production used in case the atmospheric pressure plasma is generated is known for above-mentioned ashing processing and surface treatment, and in order to perform ashing further, adding oxygen with plasma production gas is known.

[0006] As the technique of the surface treatment by the atmospheric pressure plasma, there are a direct electrodischarge treatment method which exposes a processed object to the direct plasma, and an indirect electrodischarge treatment method which irradiates the active species which did not expose a processed object to the plasma directly, but was generated by the plasma at a processed object.

[0007] In direct discharge mold mode of processing, although improvement in the speed of processing can be desired, it is easy to produce destruction, a property shift, etc. of a processed object resulting from a plasma damage. It becomes impossible for a processed side to process to homogeneity that it is especially it easy to concentrate discharge on a height that the processed side of a processed object is a metal. On the other hand, by the indirect electrodischarge treatment method, the plasma damage mentioned above since a processed object was not exposed to discharge is not produced.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, there is a life in the active species which was discharging and was generated, and when it is an indirect electrodischarge treatment method and a processed object is installed in the location left from the plasma generating section since this life is comparatively short, the number of the active species which can irradiate a processed object decreases, and it has the trouble that processing effectiveness falls sharply.

[0009] Moreover, by the indirect electrodischarge treatment method, in order to perform high-speed processing, gaseous helium must be used in large quantities. This is for working also as grid gas for conveying more active species generated during discharge to a processed object while gaseous helium is gas which discharges comparatively easily. In this case, the cost of gaseous helium per unit capacity is high, and it has the trouble that a running cost becomes high, by using it in large quantities.

[0010] Generally, it is known that processing speed will improve, so that the consistency of the plasma is high. Also depending on the frequency of the electrical potential difference impressed, the plasma consistency under discharge is said to acquire the plasma of high density, so that a frequency is high. Vibration of an electron becomes active, so that a frequency is high, and this is considered for a probability of collision with a gas to increase and for ionization frequency to increase. However, it is difficult ***** to make discharge start other reactant gas under atmospheric pressure using the frequency of several MHz or more not using gaseous helium very much. As the breakdown voltage of reactant gas, such as nitrogen gas and oxygen gas, is shown from Paschen's discharge theory, this is compared with gaseous helium and originates also in the sparking voltage under atmospheric pressure being very large. In the case of nitrogen gas, in the inter-electrode distance of about 1mm, about about ten kV is required for making discharge start from several kV. Thus, since initiation of high discharge of a frequency is difficult, when generating the atmospheric pressure plasma without using helium, the presentation of plasma production gas (gas for discharge) serves as reactant gas, such as oxygen gas, in the whole gaseous helium with breakdown voltage small 90% or more, and the 10 remaining% or less, and ashing only using reactant gas and the technical problem that improvement in the speed of wettability improvement processing is difficult occur. For this reason, it is difficult to use expensive gaseous helium in large quantities, and to reduce processing cost.

[0011] Moreover, on the occasion of the organic substance removal in the surface treatment approach described above, oxygen is surely used.

For this reason, the technical problem that the front face of a processed object will oxidize is in removal and coincidence of the organic substance on a processed object. Therefore, in the processed object which makes scaling a problem at the degree of pole, removal of the organic substance using the above-mentioned art is difficult.

[0012] Moreover, since oxygen is used, generation of ozone is not avoided in arts other than ozonization. As everyone knows, to high-concentration ozone generating, safety practices, such as damage elimination, are especially needed from ozone having harmful nature to the body.

[0013] Moreover, since atmospheric pressure plasma treatment can be used by atmospheric-air disconnection compared with the vacuum plasma, it has the convenience that it can install without choosing a location, but under the conditions which use oxygen in large quantities, when electrical systems and combustibles, such as a relay which is easy to serve as an ignition source, are installed in the processing interior of a room, an oxygen density becomes high and it has the danger of ignition. Therefore, a safety practice has a technical problem called not only constraint of the installation of those with required **, and equipment but an equipment cost rise like ozone.

[0014] The place which this invention is made in view of the above technical problem, and is made into the purpose is to be able to decrease sharply the amount of the rare gas used, such as gaseous helium, and enable it to generate the plasma easily under atmospheric pressure.

[0015] Moreover, the purpose of this invention is to enable it to generate the plasma under atmospheric pressure, without using rare gas.

[0016] Furthermore, the purpose of this invention aims at improvement in surface treatment rates, such as organic substance removal processing speed at the time of plasma treatment, surface wettability processing speed, and an etch rate.

[0017] Furthermore, this invention is to offer the surface treatment approach that a new process can be proposed by offering reduction of the running cost of the gas used for processing, and a new organic substance removal means by which oxygen is not used further.

[0018]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the atmospheric pressure plasma production approach concerning invention of claim 1 The gas for discharge is introduced into the plasma production field under the atmospheric pressure formed with the dielectric, or the pressure of the near. In the atmospheric pressure plasma production approach of impressing high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, and generating the plasma The mixed gas of rare gas and the gas for surface treatment is supplied to said plasma production field, the plasma is generated, and it is characterized by suspending supply of said rare gas after that.

[0019] The atmospheric pressure plasma production approach concerning invention of claim 2 The gas for discharge is introduced into the plasma production field under the atmospheric pressure formed with the dielectric, or the pressure of the near. In the atmospheric pressure plasma production approach of impressing high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, and generating the plasma While supplying rare gas to said plasma production field, generating the plasma, supplying the gas for surface treatment to said plasma production field after that and generating the plasma by the gas for surface treatment, it is characterized by suspending supply of said rare gas.

[0020] In claim 1 or 2, said gas for surface treatment of the atmospheric pressure plasma production approach concerning invention of claim 3 is either oxygen gas or carbon tetrafluoride gas, and it is characterized by said trigger gas being gaseous helium.

[0021] The atmospheric pressure plasma production approach concerning invention of claim 4 The gas for discharge is introduced into the plasma production field under the atmospheric pressure formed with the dielectric, or the pressure of the near. In the atmospheric pressure plasma production approach of impressing high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, and generating the plasma It is characterized by supplying an electron or gas active species to said plasma production field with said gas for discharge, and generating the plasma at least, at the time of discharge starting in said plasma production field. The electron emitted from the thermoelectron emitted from the heated filament or the electron gun, the electron which was made to generate corona discharge further and was generated, and active species may be used for an electron or active species.

[0022] The atmospheric pressure plasma production approach concerning invention of claim 5 is characterized by said gas for discharge being the mixed gas of oxygen gas, carbon tetrafluoride gas, or these one and rare gas in claim 4.

[0023] The atmospheric pressure plasma production approach concerning invention of claim 6 is characterized by suspending supply of said electron or active species after generating of said plasma in claim 4 or 5. An electron or active species may continue and supply after generating of the plasma.

[0024] The atmospheric pressure plasma production approach concerning invention of claim 7 is characterized by the frequency of said high-frequency voltage being 400kHz - 100MHz in claim 1 thru/or either of 6.

[0025] The atmospheric pressure plasma production equipment concerning invention of claim 8 which enforces the above-mentioned atmospheric pressure plasma production approach The dielectric which forms a plasma production field, and a 1st gas supply means to supply the gas for surface treatment to said plasma production field under atmospheric pressure or the pressure of the near, A 2nd gas supply means to supply rare gas to said plasma production field under atmospheric pressure or the pressure of the near, The RF generator which impresses high-frequency voltage between the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, and this 1st electrode and 2nd electrode, It is characterized by having a plasma detection means to detect that the plasma occurred to said plasma production field, and the control means which controls said 2nd gas supply means based on the detecting signal of this plasma detection means, and suspends supply of said rare gas to said plasma production field.

[0026] The atmospheric pressure plasma production equipment concerning invention of claim 9 is characterized by for said control means controlling said 1st gas supply means, and supplying said gas for surface treatment to said plasma production field after generating of the plasma by said rare gas, in claim 8. The atmospheric pressure plasma production equipment concerning invention of claim 10 The dielectric which forms a plasma production field, and a gas supply means to supply the gas for discharge to said plasma production field under atmospheric pressure or the pressure of the near, A trigger supply means to supply an electron or gas active species to said plasma production field under atmospheric pressure or the pressure of the near, High-frequency voltage is impressed between the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, and this 1st electrode and 2nd electrode, and it is characterized by having the RF generator which generates the plasma.

[0027] The atmospheric pressure plasma production equipment concerning invention of claim 11 The dielectric which forms a plasma production field, and a gas supply means to supply the gas for discharge to said plasma production field under atmospheric pressure or the pressure of the near, A trigger supply means to supply an electron or gas active species to said plasma production field under atmospheric pressure or the pressure of the near, The RF generator which high-frequency voltage is impressed [RF generator] between the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, and this 1st electrode and 2nd electrode, and generates the plasma, It is

characterized by having a plasma detection means to detect that the plasma occurred to said plasma production field, and the control means which controls said trigger supply means and suspends supply of said electron or active species based on the detecting signal of this plasma detection means.

[0028] High-frequency voltage to which said RF generator outputs the atmospheric pressure plasma production equipment concerning invention of claim 12 in claim 8 thru/or either of 11 is characterized by a frequency being 400kHz - 100MHz.

[0029] The atmospheric pressure plasma production equipment concerning invention of claim 13 is characterized by having poured in the fluid which covers the electrode linked to said RF generator to said dielectric furnished with said electrode linked to said RF generator, has prepared covering in it, and cannot discharge easily from air in this covering in claim 8 thru/or either of 12.

[0030] It is characterized by the fluid with which the atmospheric pressure plasma production equipment concerning invention of claim 14 cannot discharge easily from said air in claim 13 supplying the carbon tetrafluoride gas which it is carbon tetrafluoride gas, and the hole which opens the interior and said plasma production field of said covering for free passage was formed in said dielectric, and was poured in into said covering through this hole to said plasma production field.

[0031] Distance of the electrode which connected the atmospheric pressure plasma production equipment concerning invention of claim 15 to said RF generator in claim 13 thru/or either of 14, and the inside of said covering is characterized by having made it larger than the discharging gap of said plasma production field. The surface treatment approach concerning invention of claim 16 under atmospheric pressure or the pressure of the near It consists of a cel formed with the dielectric of a pair, and the 1st electrode and the 2nd electrode which sandwiched said dielectric. Introduce the gas for discharge in said cel, and the plasma is generated by impressing high-frequency voltage to inter-electrode [said / 1st electrode and inter-electrode / 2nd]. In the surface treatment approach of carrying out exposure processing of the active species generated by the plasma at a processed object, and removing the organic substance of the front face of said processed object said gas for discharge It is gas containing nitrogen and oxygen, and is characterized by mixing percentage $= (\text{nitrogen flow rate} / (\text{nitrogen flow rate} + \text{oxygen flow rate})) \times 100$ to the oxygen of nitrogen being 99% or more.

[0032] The surface treatment approach concerning invention of claim 17 under atmospheric pressure or the pressure of the near It consists of a cel formed with the dielectric of a pair, and the 1st electrode and the 2nd electrode which sandwiched said dielectric. Introduce the gas for discharge in said cel, and the plasma is generated by impressing high-frequency voltage to inter-electrode [said / 1st electrode and inter-electrode / 2nd]. In the surface treatment approach which carries out exposure processing of the active species generated by the plasma at a processed object, and carries out hydrophilization of the front face of said processed object said gas for discharge It is gas containing nitrogen and oxygen, and is characterized by mixing percentage $= (\text{nitrogen flow rate} / (\text{nitrogen flow rate} + \text{oxygen flow rate})) \times 100$ to the oxygen of nitrogen being 99% or more.

[0033] The surface treatment approach concerning invention of claim 18 is characterized by being impressing the high-frequency voltage whose a maintaining-a-discharge means generating said plasma continuously is 1MHz - 100MHz in claim 16 or 17.

[0034] In claim 18, the surface treatment approach concerning invention of claim 19 puts side by side said maintaining-a-discharge means and a high-voltage impression means 50kHz or less to an electrode, superimposes and impresses said high-voltage impression means to said maintaining-a-discharge means, and is characterized by superimposing and using said high-voltage impression means for said maintaining-a-discharge means independent or said maintaining-a-discharge means after discharge starting. The surface treatment approach concerning invention of claim 20 is characterized by heating the discharge side of said dielectric beforehand before discharge starting in claim 18.

[0035] The surface treatment approach concerning invention of claim 21 under atmospheric pressure or the pressure of the near It consists of a cel formed with the dielectric of a pair, and the 1st electrode and the 2nd electrode which sandwiched said dielectric. In the surface treatment approach which carries out exposure processing of the active species which introduced the gas for discharge in said cel, generated the plasma by impressing an electrical potential difference to inter-electrode [said / 1st electrode and inter-electrode / 2nd], and was generated by the plasma at a processed object It is characterized by superimposing and impressing at least the electrical potential difference which has the frequency from which plurality differs to the predetermined period to plasma production initiation, said 1st electrode, and inter-electrode [said / 2nd].

[0036] thing ***** to which the electrical potential difference on which the surface treatment approach concerning invention of claim 22 has a different frequency of said plurality in claim 21 is supplied at least from the 1st 1MHz - 100MHz voltage source and the 2nd voltage source 50kHz or less -- it is characterized by things. The surface treatment approach concerning invention of claim 23 introduces the gas for discharge into the plasma production field formed with the dielectric under atmospheric pressure or the pressure of the near. In the surface treatment approach of irradiating the active species which impressed high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, generated the plasma, and was generated by the plasma at a processed object, and removing the organic substance of the front face of said processed object It is characterized by supplying the mixed gas of rare gas and oxygen gas to said plasma production field, generating the plasma, suspending supply of rare gas after that, and generating the plasma by oxygen gas.

[0037] The surface treatment approach concerning invention of claim 24 introduces the gas for discharge into the plasma production field under the atmospheric pressure formed with the dielectric, or the pressure of the near. In the surface treatment approach of irradiating the active species which impressed high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, generated the plasma, and was generated by the plasma at a processed object, and removing the organic substance of the front face of said processed object After supplying rare gas to said plasma production field and generating the plasma, while supplying oxygen gas to said plasma production field and generating the plasma by oxygen gas, it is characterized by suspending supply of said rare gas.

[0038] The surface treatment approach concerning invention of claim 25 introduces the gas for discharge into the plasma production field under the atmospheric pressure formed with the dielectric, or the pressure of the near. In the surface treatment approach of irradiating the active species which impressed high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, generated the plasma, and was generated by the plasma at a processed object, and removing the organic substance of the front face of said processed object It is characterized by supplying an electron or gas active species to said plasma production field with the gas for discharge which consists of mixed gas of oxygen gas or oxygen gas, and rare gas, and making the plasma generate.

[0039] The surface treatment approach concerning invention of claim 26 introduces the gas for discharge into the plasma production field formed with the dielectric under atmospheric pressure or the pressure of the near. In the surface treatment approach which irradiates the active species which impressed high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, generated the plasma, and was generated by the plasma at a processed object, and etches the front face of said processed object It is characterized by supplying the mixed gas of rare gas and carbon tetrafluoride gas to said plasma production field, generating the plasma, suspending supply of rare gas after that, and generating the plasma by carbon tetrafluoride gas.

[0040] The surface treatment approach concerning invention of claim 27 introduces the gas for discharge into the plasma production field under

the atmospheric pressure formed with the dielectric, or the pressure of the near. In the surface treatment approach which irradiates the active species which impressed high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, generated the plasma, and was generated by the plasma at a processed object, and etches the front face of said processed object After supplying rare gas to said plasma production field and generating the plasma, while supplying carbon tetrafluoride gas to said plasma production field and generating the plasma by carbon tetrafluoride gas, it is characterized by suspending supply of said rare gas.

[0041] The surface treatment approach concerning invention of claim 28 introduces the gas for discharge into the plasma production field under the atmospheric pressure formed with the dielectric, or the pressure of the near. In the surface treatment approach which irradiates the active species which impressed high-frequency voltage to the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of said dielectric, generated the plasma, and was generated by the plasma at a processed object, and etches the front face of said processed object It is characterized by supplying an electron or gas active species to said plasma production field with the gas for discharge which consists of mixed gas of carbon tetrafluoride gas or carbon tetrafluoride gas, and rare gas, and generating the plasma.

[0042] The surface treatment approach concerning invention of claim 29 is characterized by suspending supply to said electron or said plasma production field of active species after generating of said plasma in claim 25 or 28.

[0043] The surface treatment approach concerning invention of claim 30 is characterized by the frequency of said high-frequency voltage being 400kHz - 100MHz in claim 24 thru/or either of 32.

[0044]

[Function] In invention concerning claim 1 constituted like the above, or 2, since he is trying to suspend supply of rare gas only when starting the plasma after it uses expensive rare gas and the plasma starts, the amount of the rare gas used can be reduced sharply, the atmospheric pressure plasma can be acquired cheaply, and surface treatment using the cheap atmospheric pressure plasma can be performed. As gas for surface preparation, when carrying out oxidization removal of the organic substance, such as a resist, in etching of oxygen gas and a semiconductor substrate etc., carbon tetrafluoride gas can be used.

[0045] In invention concerning claim 4, an electron or active species is supplied to a plasma production field, since glow discharge is made easy to produce, the amounts of mixing to rare gas, such as oxygen gas and carbon tetrafluoride gas, can be made [many], or glow discharge can be generated only by oxygen gas or carbon tetrafluoride gas, without using rare gas, the plasma can be generated, the amount of the rare gas used can be reduced, and the generation cost of the atmospheric pressure plasma can be reduced. As gas for discharge, the mixed gas of oxygen gas, carbon tetrafluoride gas, or these one and rare gas can be used. Moreover, after the plasma occurs, it may stop, and supply of an electron or active species may be continuously given up and supplied so that proper processing conditions may be acquired.

[0046] In the above-mentioned atmospheric pressure plasma production approach, if 400kHz - 100MHz of frequencies of high-frequency voltage is desirably set to 400kHz - about 40MHz or less more than a cut off frequency, they can prevent the shift to the corona discharge (streamer discharge) by the electron of a plasma production field colliding with an electrode. If a frequency becomes lower than 400kHz, the number of the electrons which collide with an electrode will increase, and it will be easy to produce corona discharge. Moreover, if it becomes the RF to which a frequency exceeds 100MHz, electronic migration length becomes short, sufficient energy by electric field will not be obtained, but generating of the plasma and maintenance will become difficult.

[0047] And according to the atmospheric pressure plasma production equipment concerning claim 8 or 9, only when the plasma rises, rare gas can be used, and the atmospheric pressure plasma can be generated easily, without using rare gas after that.

[0048] According to invention concerning claim 10 or 12, since an electron or active species is supplied to a plasma production field, the atmospheric pressure plasma can be generated, without mixing comparatively a lot of oxygen gas and carbon tetrafluoride gas in rare gas, or using rare gas.

[0049] Moreover, if the fluid which covers the electrode linked to an RF generator with covering like claim 13, and cannot discharge easily from air is poured in, in order not to use rare gas, even if it is the high case where an electrical potential difference is carried out, creeping discharge can be prevented certainly. And the fluid which cannot discharge easily from air is made into carbon tetrafluoride gas, if a plasma production field is supplied through the hole which formed the carbon tetrafluoride gas poured in into covering in the dielectric and it is made to generate the plasma, covering can be used as a supply way of the gas for discharge, avoiding creeping discharge, and miniaturization of equipment and simplification can be attained. Furthermore, if spacing of the inside of covering and an electrode is made larger than a discharging gap, discharge with covering and an electrode can be prevented certainly.

[0050] And according to the surface treatment approach concerning claim 16 thru/or invention of 17, since removal improvement in the speed of the organic substance and improvement in the speed of surface wettability improvement processing are attained using nitrogen gas, the processing to the processed object with which scaling poses a problem, and in an oxygen ambient atmosphere, the organic substance of the processed object in the high ambient atmosphere of danger, such as ignition, becomes removable.

[0051] According to invention of claim 18, in order to use discharge of several MHz or more, the nitrogen plasma of high density can be formed and it becomes still more nearly accelerable [removal of the organic substance, or wettability processing]. Moreover, according to invention of claim 18, not using gaseous helium, discharge with reactant gas simple substances, such as nitrogen gas, is attained by ** under atmospheric pressure with the high-frequency voltage of several MHz or more. Since cheap nitrogen gas can be used while being able to generate the nitrogen plasma of high density by this and being able to attain improvement in the speed of processing, a running cost can be reduced.

[0052] According to invention of claim 19, discharge starting and the function of maintaining a discharge have separated, and it can control independently, respectively. The high thing is known compared with the electrical potential difference at the time of maintaining a discharge, and the electrical potential difference at the time of discharge starting can choose a proper and efficient electrical potential difference, respectively because the function at the time of discharge starting and maintaining a discharge separates. Without using gaseous helium, only by the gas of a simple substance, to the bottom of atmospheric pressure, from dozens of Hz, high frequency discharge several MHz or more can be easily started because discharge changes only the high voltage to high-frequency voltage in dozens of kHz also with the nitrogen gas which was not initiation at the time of maintaining a discharge, using the high voltage only in the time of discharge starting, and processing speed can be raised.

[0053] According to the surface treatment approach concerning invention of claim 20, the emission nature of secondary electron can be raised from an electrode surface by heating a discharge side beforehand, and discharge comes to be conventionally obtained also for ***** to which only the high voltage has started discharge in dozens of kHz from dozens of Hz under atmospheric pressure easily with the secondary electron or thermoelectron at the time of the trigger of discharge.

[0054] Moreover, according to invention of claim 21, the electrical potential difference to impress is divided into two roles with a discharge-starting function and a maintaining-a-discharge function, a suitable electrical potential difference can be chosen, and it becomes possible to

attain optimization of an art etc.

[0055] Moreover, according to invention of claim 22, also about gas with high breakdown voltage, the high voltage is impressed at the time of discharge starting, and the thing of changing to a RF at the time of maintaining a discharge becomes possible.

[0056] Furthermore, since according to the surface treatment approach concerning claim 23 or 24 rare gas is used only at the time of starting of the plasma and the plasma only by oxygen gas can be generated after that, the amount of the rare gas used can be reduced sharply, and reduction of the cost of ashing processing using oxygen gas and improvement in processing speed can be aimed at.

[0057] And in the surface treatment approach concerning claim 25, since he is trying to generate the plasma using an electron or gas active species, the plasma by oxygen gas can be generated without completely using rare gas, and reduction of cost can be aimed at further. Moreover, even when rare gas is used, the amount of mixing of oxygen gas can be made to increase sharply, and reduction of cost larger than before and improvement in processing speed can be aimed at.

[0058] In the surface treatment approach concerning claim 26 thru/or 28, the carbon tetrafluoride gas independent plasma can be generated without using rare gas, and reduction of the etching processing cost by carbon tetrafluoride gas and improvement in processing speed can be aimed at.

[0059] And according to the surface treatment approach concerning claim 29, after starting of the plasma, the electron to a plasma production field or supply of active species can be suspended, and proper processing conditions can be set up. Furthermore, according to invention of claim 30, the plasma can be generated easily and, moreover, the plasma with a high consistency is acquired.

[0060]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of the surface treatment approach in the atmospheric pressure plasma production approach and equipment list concerning this invention is explained with reference to a drawing.

[0061] Drawing 1 is the rough block diagram of the atmospheric pressure plasma production equipment concerning the 1st example of this invention.

[0062] In drawing 1, the plasma generating section is prepared in the interior of a chamber 21 the lower part is carrying out opening of the plasma production equipment. The plasma generating section consists of electrode 2a of the pair which is the 1st electrode and the 2nd electrode which were prepared on both sides of the tabular dielectric 1 of the pair in which the gap of 1 to about 3mm was formed, and the dielectric 1 of a pair, and 2b in order to form the passage 23 of the supplied gas for discharge. Electrode 2a and 2b are for generating glow discharge within a gas passageway 23, and generating the plasma, and between two electrodes serves as the plasma production field 22. And a ceramic etc. may be used for it, although quartz glass is used for the dielectric 1 in order to prevent the crack resulting from the temperature rise by discharge in the case of an example.

[0063] The lower part of a chamber 21 is the processing section which performs surface preparation of the processed object 8, and the stage 7 which installs the processed object 8 in the processing section is formed. This stage 7 is horizontally movable like the arrow head 24 of drawing 1, and it enables it to have processed the whole top face of the processed object 8 by moving a stage 7. And the distance from the end face with the dielectric 1 near the processed object 8 to the processed object 8 is kept at about 1-2mm. Moreover, a lower limit carries out opening of the gas passageway 23, and it enables it to have irradiated the active species generated by the front face of the processed object 8 which moves a lower part by the plasma.

[0064] It has grounded, RF generator 25 is connected to electrode 2a of another side through the impedance matching box 6, and one electrode 2b is predetermined frequency (400kHz - 100MHz) (it enables it to have impressed high-frequency voltage) between two-electrodes 2a and 2b. Moreover, the photosensor 26 which is a plasma detection means is arranged in the proper part in a chamber 21, the light by the glow discharge at the time of plasma generating is detected, and a detecting signal is inputted into the controller 28 which is a control means.

[0065] The middle chamber 12 is formed in the upper part of a chamber 21. The oxygen chemical cylinder 34 filled up with the oxygen gas which is gas for discharge through ducts 30 and 32, and the helium chemical cylinder 36 filled up with the gaseous helium which is rare gas are connected to this middle chamber 12. And the middle chamber 12 and the gas passageway 23 are open for free passage with the gas supply opening 13 formed in the chamber 21, and enable it to have supplied the gaseous helium and oxygen gas which flowed into the middle chamber 12 to the gas passageway 23. Moreover, the flow control valve 38 which constitutes the 1st gas supply means with the oxygen chemical cylinder 34 is formed in the duct 30. Furthermore, the flow control valve 40 which constitutes the 2nd gas supply means with the helium chemical cylinder 36 is formed in the duct 32. It is made to be controlled by these flow control valves 38 and 40 in opening by the controller 28.

[0066] Thus, generation of the atmospheric pressure plasma by the constituted plasma production equipment is carried out as following, and is performed.

[0067] The gas passageway 23 is held to atmospheric pressure, without decompressing. And by the controller 28, control flow control valves 38 and 40, the oxygen gas and gaseous helium of the specified quantity of the middle chamber 12 are made to flow, and the mixed gas is supplied to the plasma production field 22 through a gas passageway 23. As for the amount of supply of the gas to the plasma production field 22, it is desirable for oxygen gas to be [for 20% or less and gaseous helium] 80% or more in flow rate. When the width of face (a dielectric 1, gap between one) of a gas passageway 23 is 2.2mm and depth (direction which intersected perpendicularly with the space of drawing 1) is 38mm, supposing it specifically carries out the 100 cc/min style of the oxygen gas, 400 or more cc/min of gaseous helium will be passed. Then, where gas is passed, high-frequency voltage is impressed between electrode 2a and 2b.

[0068] In the case of this example, the frequency of the impressed electrical potential difference was 40.68MHz, in about 2.3kV, glow discharge was able to begin with the peak peak (peak-to-peak) value, and applied voltage was able to generate the plasma.

[0069] If glow discharge is started, the light accompanying discharge will be detected by the photosensor 26 and a detecting signal will be inputted into a controller 28. Glow discharge is started based on the output signal of a photosensor 26, and a controller 28 suspends supply of gaseous helium while controlling the flow rate of oxygen gas at a complement to removal of the organic substance, such as a resist which exists in the surface preparation of the processed object 8, for example, the front face of the processed object 8, if it detects that the plasma occurred. Thereby, the plasma only by the oxygen gas which is hard to generate only with oxygen gas is easily generable. Once the plasma occurs, a lot of electrons are generated by the plasma, these electrons will collide with oxygen gas and this will be considered because ionization of oxygen gas come to be performed easily.

[0070] The active species which is produced by the oxygen gas plasma generated as mentioned above in the case of ashing which oxidizes and removes the organic substance which exists in the surface treatment of the processed object 8 by the oxygen gas plasma, for example, the front face of the processed object 8, is irradiated on the front face of the processed object 8.

[0071] Thus, in this example, since the plasma which used gaseous helium as a trigger only at the time of generating of the plasma, and used only oxygen gas at the time of the surface treatment of the processed object 8 is generable, the amount of the expensive gaseous helium used

can be reduced sharply, and sharp reduction of running cost of ashing processing can be aimed. And since it is the plasma only by oxygen gas, active species can increase sharply and can improve ashing processing speed sharply. For example, when oxygen gas of 2% of flow rate is mixed in gaseous helium, the plasma is generated and ashing is carried out conventionally, that whose ashing rates were number $\mu\text{m}/\text{min}$ can make the ashing rate by the plasma of 100% of oxygen gas about 100 $\mu\text{m}/\text{min}$.

[0072] In addition, while starting supply of oxygen gas after it supplies only gaseous helium to the plasma production field 22 and the plasma by gaseous helium occurs when starting the plasma, you may make it suspend supply of gaseous helium in the above-mentioned example, although the case where passed oxygen gas and gaseous helium to coincidence, and the plasma was generated was explained.

[0073] In said example, although the case where the photosensor 26 had been arranged inside a chamber 21 was explained, the translucent part which can observe the plasma production field 22 to a chamber 21 may be formed, the translucent part may be made to meet, and a photosensor 26 may be arranged to the exterior of a chamber 21. Thus, if a photosensor 26 is formed in the exterior of a chamber 21, a photosensor 26 will not be exposed to active species and a photosensor 26 will not be damaged. And although the case where a plasma detection means was a photosensor 26 was explained, the current of the circuit linked to RF generator 25 may be detected, or the adjustment condition of the impedance of the adjustment machine 6 is detected, and you may make it detect generating of the plasma in the gestalt of said operation. And in said example, although the case where gaseous helium was used was explained, neon gas, argon gas, etc. may be used.

[0074] Moreover, when aiming at the wettability improvement of the pewter by etching processing of the processed object 8 by the plasma of carbon tetrafluoride gas, and removal of the pollutant (for example, organic substance) which exists in the front face of the processed object 8 by the air plasma, resin, etc., the carbon tetrafluoride gas plasma and the air plasma can be acquired like generation of the plasma by the above-mentioned oxygen gas.

[0075] Drawing 2 is what showed that of the 2nd example of atmospheric pressure plasma production equipment, and (1) is the sectional view where a perspective view and (2) met the top view, and (3) met the A-A line of (2).

[0076] In drawing 2, the cel 44 is formed from dielectrics, such as quartz glass, and, as for plasma production equipment 42, the rectangle-like gas passageway 46 is formed in the core. As for the gas passageway 46, in the case of the example, 2.2mm and width of face B are formed in 38mm for discharging gap (height) d. And the 1st gas supply head 48 is fixed to the end side upper part of a cel 44.

[0077] The interior and the gas passageway 46 of the 1st gas supply head 48 are open for free passage through the gas input 50 established in the cel 44, and enable it to have supplied the trigger gas led to the 1st gas supply head 48 through the duct 52 to the end side of a gas passageway 46. And the trigger gas supplied to the gas passageway 46 flows towards the exit cone 56 of the opposite side, as shown in the arrow head 54 of this drawing (3).

[0078] The electrode 58 for low frequency which constitutes the trigger supply means makes a gas passageway 46 and the top-face center section of the cel 44 cross at right angles, and is prepared in it. And the low frequency power source is connected to the low frequency electrode 58 through the low pass filter (neither is illustrated). Furthermore, RF electrode 60 which is the 1st electrode is arranged in the top face of a cel 44. This RF electrode 60 is for generating the plasma, is arranged from the low frequency electrode 58 in parallel with the low frequency electrode 58 to the downstream of a gas stream, and is connected to RF generator 25 through the impedance matching box 6. Moreover, RF electrode 60 is arranged so that an edge may serve as the inside from the edge of a cel 44 only D (in the case of an example about 10mm), and it is made for ***** discharge to have not produced the side face of a cel 44.

[0079] The 2nd gas supply head 62 is formed between RF electrode 60 and the low frequency electrode 58. This 2nd gas supply head 62 is for supplying the gas for discharge which consists of mixed gas with the gaseous helium, oxygen gas, or the gaseous helium and carbon tetrafluoride gas which flows through a duct 63 to a gas passageway 46, and is open for free passage with the gas passageway 46 through the gas input 64. Moreover, the earth electrode 66 which turns into the 2nd electrode so that the low frequency electrode 58 may be covered from RF electrode 60 at least is formed in the inferior surface of tongue of a cel 44. And RF electrode 60 of a gas passageway 46 and the corresponding part serve as the plasma production field 22.

[0080] Generation of the plasma by this plasma production equipment is carried out as following, and is performed.

[0081] While supplying the gas for discharge which consists of mixed gas of gaseous helium, oxygen gas, or gaseous helium and carbon tetrafluoride gas to a gas passageway 46 through a duct 63 and the 2nd gas supply head 62, the trigger gas of the same presentation as the gas for discharge is supplied to a gas passageway 46 through a duct 52 and the 1st gas supply head 48. And it is a low frequency electrical potential difference (while impressing 9.76kHz and 10kV (peak to peak value) in the case of an example, high-frequency voltage (in the case of an example frequency of 40.68MHz) is impressed between RF electrode 60 and an earth electrode 66.) between the low frequency electrode 58 and an earth electrode 66.

[0082] Trigger gas is activated, while corona discharge occurs in the gas passageway 46 of the part corresponding to the low frequency electrode 58, a part of trigger gas ionizes by this and an electron is generated. These electrons and active species ride the flow of trigger gas and the gas for discharge, and are supplied to the plasma production field 22 as a trigger which starts the plasma. And an electron collides with active species or the gas molecule for discharge in response to energy in the plasma production field 22 by RF electric field, and it these-ionizes, an electron is increased, glow discharge occurs, and it generates the plasma. It is possible to lower the high-frequency voltage impressed to RF electrode 60, and the plasma can be generated easily. The active species generated by generating of the plasma irradiates the processed object which is not illustrated from an exit cone 56 to this Fig., and surface treatment, such as ashing and etching, can be presented with it.

[0083] In addition, in the above-mentioned example, although the case where the gas for discharge and a trigger used the mixed gas of oxygen gas and gaseous helium or the mixed gas of carbon tetrafluoride gas and gaseous helium as ** was explained, only oxygen gas or carbon tetrafluoride gas may be used as the gas for discharge, and trigger gas. Furthermore, what mixed air in an air independent or gaseous helium may be used as the gas for discharge, and trigger gas. Moreover, gaseous helium may be used as gas for discharge. And if glow discharge occurs and the plasma takes action to acquire proper processing conditions in the case of which [above], while suspending supply of trigger gas, impression of a low frequency electrical potential difference may be stopped. Moreover, when using carbon tetrafluoride gas, in bubbling equipment, you may use [gas] underwater for through and moisture (H_2O), including carbon tetrafluoride gas.

[0084] The result of a generation experiment of the atmospheric pressure plasma which used the plasma production equipment 42 of the 2nd example is shown in drawing 3 and drawing 4. Drawing 3 fixes the flow rate of oxygen gas (O_2) to 100 cc/min, and shows RF input power with the time of the glow discharge initiation when changing the flow rate of gaseous helium (helium), and glow discharge OFF (disappearance). Moreover, drawing 4 fixes the flow rate of carbon tetrafluoride gas to 50 cc/min, and the RF input power at the time of the glow discharge initiation when changing the flow rate of gaseous helium and glow discharge OFF is shown.

[0085] In the case of which, it is $B=38\text{mm}$ in $d=2.2\text{mm}$ of discharging gaps of a gas passageway 46, and width of face. Moreover, a frequency

is 40.68MHz and the high-frequency voltage to which the frequency was impressed by 9.76kHz peak to peak value, and the electrical potential difference impressed the low frequency electrical potential difference impressed to the low frequency electrode 58 to 10kV and RF electrode 60. is using the RF generator with an output of 1kW.

[0086] And in drawing 3, it is an input power value at the time of discharge starting when O impresses only a RF (RF) electrical potential difference, and is an input power value when discharge when - impresses only high-frequency voltage turns off. Moreover, glow discharge did not generate x in drawing and is ***** (ing) it. Moreover, it is the power supplied to RF electrode 60 at the time of glow discharge initiation when ** impressing a low frequency (LF) electrical potential difference to the low frequency electrode 58, and impressing a RF (RF) electrical potential difference to RF electrode 60, and ** is the power supplied to RF electrode 60 in case glow discharge similarly turns off.

[0087] When only a 100 cc/min sink and high-frequency voltage were impressed, by flow rate, oxygen gas did not generate 25%, glow discharge did not generate [gaseous helium] oxygen gas at 75% (300 cc/min), and generation of the plasma was not performed as shown in drawing 3. However, when 400 cc/min was passed for gaseous helium to oxygen gas 100 cc/min, glow discharge began [applied voltage] by about 2.3kV. And while the electrical potential difference which glow discharge generates falls according to the flow rate of the gaseous helium to oxygen gas increasing, input power declines. Moreover, the power which glow discharge turns off also declines in connection with the flow rate of gaseous helium increasing.

[0088] On the other hand, when a low frequency electrical potential difference and high-frequency voltage are used together, even if oxygen gas is [25% and gaseous helium] 75% in 300 cc/min, i.e., flow rate, for the flow rate of gaseous helium as shown in drawing 3, glow discharge occurs, and the plasma can be generated. Therefore, the amount of the gaseous helium used can be reduced and the processing cost of ashing can be reduced. And since the amount of mixing of oxygen gas can be increased, the rate of ashing processing can be raised. Furthermore, since it is superimposed on the active species generated by the low frequency electrical potential difference with the active species by the plasma while being able to lower the sustaining voltage of glow discharge if surface treatment is performed where a low frequency electrical potential difference is impressed to the low frequency electrode 58, after generating of the plasma can improve processing speed further.

[0089] In drawing 4, it is an input power value at the time of glow discharge OFF when the input power value at the time of glow discharge initiation when O impresses only a RF (RF) electrical potential difference, and - impress only high-frequency voltage. And it is shown that x did not discharge. Moreover, it is the power supplied to RF electrode 60 at the time of glow discharge initiation when ** impressing a low frequency (LF) electrical potential difference to the low frequency electrode 58, and impressing a RF (RF) electrical potential difference to RF electrode 60, and ** is the power supplied to RF electrode 60 in case glow discharge similarly turns off.

[0090] When 50 cc/min style of the carbon tetrafluoride gas is carried out as shown in drawing 4, it will not discharge, if the flow rate of gaseous helium is made into 400 cc/min. And the flow rate of gaseous helium can generate the impression glow discharge of high-frequency voltage in 500 cc/min, and input power declines with the increment in the flow rate of gaseous helium. And when a low frequency electrical potential difference and high-frequency voltage are used together, even if the flow rate of gaseous helium is 500 cc/min, input power lower than the time of a high-frequency-voltage independent can also carry out glow discharge. In addition, as for a dielectric, it is desirable to use a ceramic, in order to avoid the corrosion by the fluorine, when using carbon tetrafluoride gas as gas for processing (reactant gas).

[0091] In addition, in said example, although the case where the electron or active species which impressed and generated the low frequency electrical potential difference as a trigger was used was explained, the electron by which outgoing radiation was carried out from the thermoelectron emitted from the heated filamen, the electron gun, etc., the active species which this produced may be used as a trigger.

[0092] Drawing 5 is the sectional view of the atmospheric pressure plasma production equipment concerning the 3rd example, and shows the modification of the plasma production equipment 42 shown in drawing 2. That is, this plasma production equipment 70 is what omitted the 2nd gas supply head 62 shown in drawing 2, and other configurations of it are the same as that of what was shown in drawing 2.

[0093] The plasma production equipment 70 concerning this example introduces into a gas passageway 46 the gas for discharge which consists of mixed gas of gaseous helium, oxygen gas, or gaseous helium and carbon tetrafluoride gas through the gas supply head 48. And with the low frequency electrical potential difference which impressed the gas for discharge to the low frequency electrode 58, it is ionized or activated, an electron and active species are generated, these are supplied to the plasma production field 22 corresponding to RF electrode 60 as a trigger, and the plasma is generated. Thus, simplification of plasma production equipment can be attained by constituting. Also when the gas which mixed air in gaseous helium is used, the plasma can be generated similarly.

[0094] In addition, while supplying oxygen gas, carbon tetrafluoride gas, or air from the gas supply head 48 and impressing a low frequency electrical potential difference to the low frequency electrode 58, high-frequency voltage may be impressed to an RF electrode, and the plasma by oxygen gas, carbon tetrafluoride gas, or the air independent may be generated.

[0095] Drawing 6 is the sectional view of the atmospheric pressure plasma production equipment concerning the 4th example. The gas passageway 46 to which the plasma production equipment 72 of this example is formed in the shape of T character, and the cel 44 is opening it for free passage with the 1st gas supply head 48 to the horizontal level 74 of a cel 44 is formed. And the 2nd passage 78 connected to the gas passageway 46 is formed in the vertical section 76 of a cel 44. Moreover, the 2nd gas supply head 62 is attached in the upper limit section of the vertical section 76, and it enables it to have led the trigger gas which flowed into the 2nd gas supply head 62 to the gas passageway 46.

Furthermore, while having arranged the low frequency electrode 58 in the 1 side of the lower part of the 2nd gas supply head 62 at the vertical section 76, the earth electrode 80 is attached in the low frequency electrode 58 of the opposite side, and the corresponding location.

[0096] Thus, the generation method of the plasma by the constituted plasma production equipment 72 is the same as that of the plasma production equipment 42 concerning the 2nd above mentioned example almost. That is, while introducing trigger gas from the 2nd gas supply head 62, a low frequency electrical potential difference is impressed to the low frequency electrode 58, an electron and active species are generated, and the plasma production field 22 is supplied. Moreover, the gas for discharge is supplied to the 1st gas passageway 46 through the 1st gas supply head 48. And high-frequency voltage is impressed to RF electrode 60, glow discharge is generated, and the plasma is generated. In addition, as shown in the broken line, the gas for discharge which formed the low frequency electrode 82 also in the horizontal level 74, and was supplied from the 1st gas supply head 48 with the low frequency electrode 58 may be ionized or activated.

[0097] Drawing 7 is the outline block diagram of the equipment which enforces the organic substance removal approach which is the 5th example and is surface treatment. This equipment consists of the gas supply section which supplies the gas for plasma production, the plasma generating section which generates the plasma and forms activity gas, and the processing section which sprays the activated gas and processes a processed object.

[0098] The gas supply section is equipped with the nitrogen generation machine 11 which can generate nitrogen from the very cheap compressed air. Instead of the nitrogen generation machine 11, you may supply from a commercial nitrogen chemical cylinder etc. From the nitrogen generation machine 11, dozens l/min supply of the nitrogen gas of the concentration of 99% or more of purity can be carried out.

[0099] The plasma generating section consists of electrode 2a of the pair which was prepared in order to generate discharge in the passage of the gas formed with the dielectric 1 of the pair which formed the gap of 1 to about 3mm in order to form the passage of the supplied gas, and the dielectric 1 of a pair and which sandwiched the gas passageway, and 2b. Quartz glass is used for the dielectric 1 in order to prevent the crack resulting from the temperature up by discharge.

[0100] The processing section consists of stages 7 in which the processed object 8 is installed, the stage 7 is horizontally movable, and it is possible to process the whole processed object by moving a stage 7. The distance from the end face near the processed object of a dielectric 1 to the processed object 8 is kept at about 1-2mm.

[0101] The nitrogen gas introduced from the gas supply section is supplied to the middle chamber 12 installed in the plasma generating section upper part. By forming the middle chamber 12, gas comes to be supplied to the processed object 8 with gas flow rate distribution uniform in the shape of Rhine via the gas passageway 23 formed with the dielectric 1 of a pair from the gas supply opening 13 by which opening was carried out to the shape of a slit.

[0102] Two power sources are connected to electrode 2a so that the electrical potential difference of two kinds of frequencies can be impressed to coincidence. One is the 20kHz power source 9, and it is connected to electrode 2a through the filter circuit 3 prepared for the overload protection of the 20kHz power source 9 by the pressure-up transformer 4 and 13.56 MHz RF power outlet for carrying out a pressure up to about tenkV. Another is 13.56MHz RF generator 10, and is connected to electrode 2a through the impedance matching box 6 and the filter circuit 5 prepared in order to prevent the overload of 13.56MHz RF generator 10 by the output of the 20kHz power source 9. These two power sources 9 and 10 are controlled independently, respectively, and it superimposes and they can impress [independent or] an electrical potential difference. Electrode 2b which counters serves as an earth electrode.

[0103] Next, the discharge generating approach is explained. In 13.56MHz RF generator 10, since the frequency is high and only about 2-3kV of electrical potential differences cannot be impressed, discharge is not started in the ambient atmosphere of a nitrogen gas simple substance. Then, the high voltage of 20kHz by which the pressure up was first carried out to about tenkV is impressed to electrode 2a according to a power source 9, and corona discharge is made to start. A power outlet does not need high power, if discharge can make it start. Moreover, even if it is not discharging at this time, the electrical potential difference of about tenkV or more should just be impressed to inter-electrode.

[0104] After corona discharge is started, it is superimposed and impressed by electrode 2a by which the high-frequency voltage of 13.56MHz is impressed to the electrical potential difference of 20kHz according to the power source 10.

[0105] Drawing 8 shows change of the luminescence reinforcement of the discharge when fixing the output of 20kHz with 50W, and increasing the superimposed RF output of 13.56MHz gradually. An axis of abscissa is the output of the 13.56MHz power source 10, and an axis of ordinate is the luminescence reinforcement of discharge. The luminescence reinforcement of discharge is thing ***** which detected with the photomultiplier tube what improved lightning with the optical fiber from the gas diffuser of the cel of a dielectric 1, and carried out spectral decomposition of the discharge section with the spectroscopy. Luminescence reinforcement is the reinforcement of arbitration and the wavelength which carried out the spectrum is a 336.9nm nitrogen content child spectrum.

[0106] In the field a in drawing, even if it makes the RF output of 13.56MHz increase gradually, luminescence reinforcement hardly changes. If the high voltage of 20kHz is cut under these conditions, it cannot stop and discharge cannot maintain discharge in a 13.56MHz high-frequency-voltage simple substance. If it becomes Field b, the part to which luminescence reinforcement becomes strong locally will appear. In this discharge condition, even if it cuts the high voltage of 20kHz, discharge can be maintained only with the high-frequency voltage of 13.56MHz. This is considered because the energy by which it is once obtained from high-frequency voltage even if the electron generated by discharge does not use the high voltage of 20kHz can perform [an electron] gaseous ionization continuation now.

[0107] Field c is in the condition that high frequency discharge was formed all over the electrode, and even if it cuts the high voltage which is 20kHz like Field b, it can maintain discharge by the high-frequency-voltage independent. Since strong discharge of luminescence reinforcement is mostly formed all over the electrode, they are the conditions which were most suitable for homogeneity processing the processed object 8. Thus, under the obtained discharge is passed, and the surface treatment of the processed object 8 becomes possible, without exposing ***** which sprays the activated nitrogen gas on a processed object, and a processed object to the plasma.

[0108] Next, the experimental result about the organic substance removal in the surface treatment by the plasma production equipment of drawing 7 is explained.

[0109]

[Table 1]

処 理 条 件	窒素ガス	酸素ガス
13.56MHz出力: 400W 流量: 10 l/min 誘電体セルギャップ: 1mm ワーク/放電部距離: 6mm	150nm/分	180nm/分
20kHz出力: 200W 流量: 10 l/min 誘電体セルギャップ: 1mm ワーク/放電部距離: 25mm	5nm/分以下	5nm/分以下

[0110] Table 1 is a removal rate when removing the resist applied on the silicon substrate. Processing conditions set the distance of 13.56MHz output 400W, nitrogen quantity-of-gas-flow 10 l/min, a work piece, and the discharge section as about 6mm. The distance from dielectric 1 end face to a work piece is about 1mm. As for the resist removal rate at this time, in directly under [of gas / blowdown], 150 nm/min was obtained in the resist depth direction.

[0111] The result of having carried out ashing of the resist with oxygen gas using the same equipment was shown in Table 1 for the comparison. Processing conditions are made into the same conditions as nitrogen gassing except that types of gas differ. The removal rate by oxygen gas is 180 nm/min extent, and it turns out that the REJISUTON removal by nitrogen gas is almost same with the ashing processing speed of oxygen. moreover, the rate that an ashing rate decreases as the distance of the discharge section and a processed object leaves ashing by oxygen gas -- **** -- when the nitrogen gas which it hears was used, even if distance separated comparatively, removal processing of the organic substance was carried out. Since the life of the active species of the nitrogen which is discharging and is generated is longer than the active species of oxygen, this is presumed to be spread more and for a processing reaction to occur.

[0112] Moreover, the comparison about the processing from which frequency conditions differ also went. Generally, in order to raise an organic substance removal rate in the case of an indirect discharge method like drawing 7, it is good to make the discharge section approach a processed object, or to make an impression output increase. It is because attenuation of active species is small, so many active species can reach a processed object, so that conveying distance is short, and making the discharge section approach a processed object is the process in which the active species generated in the discharge section is conveyed to a processed object, and it is because the absolute number of the active species generated during discharge increases by making an impression output increase. However, since the electrical potential difference impressed is high when the high voltage of 20kHz is used, if it becomes beyond a certain output, discharge is not only maintained by inter-electrode [of a pair], but discharge will occur between processed objects and a processed object will be damaged depending on the case. In the comparative experiments using the 20kHz low frequency high voltage power supply in this example, the distance of a processed object and an electrode must be detached about 25mm or more, when an impression output is 200W. In the plasma treatment by the 20kHz low frequency power source when making this into processing conditions, when not only nitrogen gas but oxygen gas was used, the resist removal rate was very slow and was 5 or less nm/min.

[0113] Without exposing a processed substrate to discharge by 13.56MHz high frequency discharge with a high frequency from the above result, since the output which the plasma can be made to be able to approach a processed object more, and can be impressed can be made to increase, the plasma of high density can be formed. Consequently, the active species of the generated high density could reach the processed object, and improvement in the speed of processing was able to be attained.

[0114] By the way, in this example, although removal of a resist was tried on the same conditions using air, the resist was not removed at all. Then, as a result of defining the mixing percentage to the oxygen of nitrogen as $x(\text{nitrogen flow rate}/(\text{nitrogen flow rate} + \text{oxygen flow rate}))$ 100% and checking with some mixing percentage, as shown in drawing 9, in 99% or more of mixing percentage, and 20% or less, it has the resist removal effectiveness, and it turned out on the gas conditions of mixing percentage in the meantime that a resist is not removed at all.

[0115] This reason is considered as follows. First, a reaction with a mixing percentage of 20% or less is presumed to be an organic substance removal phenomenon by oxidation like the conventional oxygen ashing. On the other hand, the reaction in 99% or more of mixing percentage is the active species of nitrogen and the reaction of a resist which were formed in the plasma, and it is thought that the organic substance is disassembled by the comparatively high particle of not oxidation reaction but the nitriding reaction of a resist, or energy.

[0116] However, during discharge, if there is oxygen at all and it mixes [fixed], the active species of nitrogen and the active species of oxygen will react, and comparatively stable nitrogen oxides will be formed. These stable nitrogen oxides are exhausted without reacting with the organic substance, and an organic substance reaction does not occur. It is presumed that removal of the organic substance was not able to do it under the effect of nitrogen oxides since the mixing percentage to the oxygen of the nitrogen of air was about 80%.

[0117] Drawing 10 is rough block diagram ***** of equipment which is the 6th example about this invention and enforces the organic substance removal approach. The same sign ***** and detailed explanation are omitted about the 5th example and intersection.

[0118] That is, in this example, a dielectric 1 is inserted and electrode 2b and electrode 2a which were grounded are installed. The 13.56MHz power source 10 is connected to electrode 2a through the impedance matching box 6. the heater is installed in the interior by electrode 2a and electrode 2b, and predetermined should wait the degree of ** to them -- an electrode is ****(ed) and it can be kept constant.

[0119] Next, a discharge procedure is explained. First, electrode 2a and electrode 2b are heated at a heater, and the discharge side of a dielectric 1 is heated indirectly. The discharge side of a dielectric 1 is heated for raising the emission nature of the secondary electron from a front face, or a thermoelectron, and discharge starting becomes easy to carry out it, so that there is much emission of this secondary electron or a thermoelectron. Therefore, it is easy to carry out discharge, so that the skin temperature of the discharge side of a dielectric 1 is high. After dielectric 1 front face gets warm, nitrogen gas is introduced in the cel of a dielectric 1 (gas passageway 23), and the electrical potential difference of 13.56MHz is impressed to electrode 2a. At this example, when whenever [electrode 2a and stoving temperature / of 2b] was set as 200 degrees C, discharge was able to be started with the nitrogen gas simple substance by the high-frequency voltage of 13.56MHz. That is, high-speed resist removal was completed like the 5th example using nitrogen gas.

[0120] Even if a means to heat an electrode is not a heater installed in the interior of electrode 2a or electrode 2b, it may be a means to heat the discharge side of a dielectric 1 using infrared radiation etc. from the exterior. Furthermore, it is desirable for the high thing of secondary electron emission or the thermionic emission of the ingredient of a discharge side to be high. For example, since a thermoelectron tends to emit them even if SrO, CaO, BaO, etc. have a small work function and its surface temperature is not comparatively high, they are suitable for the electrode surface ingredient. These ingredients may be constituted by the dielectric front face as a thin film.

[0121] Next, the example of the wettability improvement by the surface treatment of the processed object using the nitrogen gas by this invention is explained.

[0122] The surface treatment equipment used for this example is the same processor as the 5th and 6th examples, and detailed explanation is omitted.

[0123] That is, using a glass substrate as a processed object 8, nitrogen gas blasting processing [activity / glass substrate] was performed by the surface treatment approach by this invention, and the contact angle of pure water estimated wettability on the front face of a substrate. The glass used for evaluation is OA-2. The contact angle of the pure water on the front face of glass before processing was an average of 70 degrees.

[0124] Drawing 11 shows change of the contact angle by the processing time of a glass substrate. The result evaluated about the conditions from which a frequency differs was also shown for the comparison. In order to use the high voltage as already explained in the 1st example in the processing using the frequency of 20kHz, conditions have constraint and comparative evaluation is carried out on the same conditions as the organic substance removal conditions shown in Table 1. the nitrogen discharge-in-gases processing using 13.56MHz according to this invention so that drawing 11 may also show -- 20kHz electrodischarge treatment -- a ratio -- BE and wettability are saturated for a short time clearly.

[0125] By the way, in this example, although tried about processing to the wettability improvement using air, the wettability improvement of a glass substrate front face was very slow, and by the time the contact angle was saturated, it took 5 minutes or more. Then, as a result of changing mixing percentage and checking it about the contact angle in processing-time 30 seconds, as it defined the mixing percentage to the oxygen of nitrogen as $x(\text{nitrogen flow rate}/(\text{nitrogen flow rate} + 10 \text{ oxygen flow rate}))100\%$, and it was shown in drawing 12, it became clear that there were quick conditions of wettability improvement processing in 99% or more of mixing percentage and 20% or less.

[0126] In wettability, some factors can be considered, but since the high conditions of a wettability processing speed improvement effect are now mostly in agreement with the organic substance removal conditions stated also with the nitrogen gas plasma, it is presumed that the cleaning effectiveness on the front face of a substrate by the dirt of the organic substance adhering to a substrate front face having been removed is large. However, when nitrogen gas is used, it is presumed that hydrophilic groups, such as NH radical, are generating on the substrate front face. Therefore, as gas used for the improvement of ***** , nitrogen gas is desirable.

[0127] Drawing 13 is the perspective view and sectional view of the 7th example. The gas passageway 23 is formed with the pipe 82 which this example is the thing which enabled it to perform local surface treatment easily, for example, was formed from dielectrics, such as a quartz. Moreover, 1st electrode 2a and the 2nd electrode 2b are arranged in the diameter direction both sides of a pipe 82, and the plasma is generated by inter-electrode [these]. And the gas installation tubing 84 is connected to the pipe 82, and it enables it to have supplied the gas 86 for discharge to the gas passageway 23 through the gas installation tubing 84, as shown in the arrow head of this drawing (2). Generation of the plasma by this 7th example can be performed like the 1st example.

[0128] Drawing 14 shows the 8th example and is plasma production equipment for batch processing of a processed object. In this example, the dielectric 92 of the shape of a pipe which forms the gas passageway 23 in a chamber 90 is arranged. And the gas installation tubing 94 is connected to the end of a dielectric 92, and it enables it to have introduced the gas 86 for discharge into the gas passageway 23. Moreover, the plasma supply pipe 96 which consists of a flexible pipe etc. is connected to the other end of a dielectric 92. As for this plasma supply pipe 96, the tip is connected to the processing box 98. Inside the processing box 98, much processed objects 8 are contained in the condition of having arranged on the rack 100 etc.

[0129] Thus, in the 8th constituted example, high-frequency voltage is impressed between electrode 2a which the dielectric 92 has arranged up and down, and 2b, and the plasma is generated like the 1st example. And the active species generated with generating of the plasma is introduced into the processing box 98 through the plasma supply pipe 96, the processed object 8 is irradiated, and ashing, etching, etc. of much processed objects 8 are performed at once.

[0130] Drawing 15 is the sectional view and perspective view of the 9th example, and is for direct electrodischarge treatment suitable for etching etc. One dielectric 104 is formed in the U shape, and this plasma production equipment 102 is arranged ranging over the heights of an earth electrode 106. And it enables it to be displaced relatively by the dielectric 104 and the earth electrode 106 to the longitudinal direction.

[0131] While having formed RF electrode 108, the gas supply head 110 is attached in the upper part of a dielectric 104. Moreover, the tabular dielectric 112 with which the processed object 8 is arranged is formed in the heights top face of an earth electrode 106, and a gas passageway 23 is formed with this dielectric 112 and dielectric 104. Thus, in the 9th constituted example, since the processed object 8 is exposable to direct discharge, surface treatment, such as quick etching, can be performed.

[0132] Drawing 16 shows the example of further others. In drawing 16, plasma production equipment 114 is formed with the dielectrics 116 and 118 of the upper and lower sides of a gas passageway 23. Moreover, plasma production equipment 114 is provided so that RF electrode 120 and an earth electrode 122 may counter on both sides of dielectrics 116 and 118. And RF electrode 120 is covered in the upper part of a dielectric 116, and covering 124 is attached in it. Distance L of the inside of this covering 124 and RF electrode 120 is made larger than a dielectric 120 and the distance d between 122 (discharging gap). Moreover, the fluid which cannot discharge easily from air, for example, carbon tetrafluoride gas, is enclosed with the interior of this covering 124.

[0133] Thus, by having constituted, the creeping discharge by impressing high-frequency voltage to RF electrode 120 can be prevented. That is, when generating the plasma, without mixing rare gas, such as gaseous helium, the high voltage is needed rather than the case where rare gas is mixed. Especially when discharging from air, such as carbon tetrafluoride gas, and using ***** gas, if there is a possibility that creeping discharge may occur and creeping discharge occurs, an electrical potential difference falls, and maintenance of discharge cannot become

difficult and cannot generate the plasma. Then, ***** gas etc. is enclosed for discharging from air in covering 124, and creeping discharge is prevented.

[0134] In addition, it may replace with carbon tetrafluoride gas and insulating oil etc. may be enclosed. Moreover, the free passage hole 126 which opens a gas passageway 23 for free passage in covering 124 to a dielectric 116 is formed, and you may make it supply the carbon tetrafluoride gas made to flow in covering 124 to a gas passageway 23 through the free passage hole 126, as shown in the broken line of drawing 16. Thus, equipment can be miniaturized while being able to aim at prevention of creeping discharge, if carbon tetrafluoride gas is supplied to a gas passageway 23 through covering 124.

[0135] In addition, in order to aim at prevention of creeping discharge, it is desirable to arrange nothing near the electrode but to make it only an electrode. And when arranging something near the electrode, it is good to keep the distance of 2 or more mm/v desirably. Moreover, as for a dielectric, it is desirable for the field which forms a gas passageway to use the **** thing which has irregularity few as much as possible, and it is desirable for the average of roughness height to make it 0.02 micrometers or less. If a crevice exists, electric field concentrate on the part, and partial discharge will arise and will depend this on it not being desirable.

[0136] Furthermore, when shown in drawing 2, as for RF electrode 60, it is desirable to make it not disturb from a cel (dielectric) 44, and it is desirable to arrange from the edge of a cel 44 to 1cm or more inside. If an electrode disturbs this from the edge of a cel, it will be because it is easy to produce ***** creeping discharge for the side face of a cel 44.

[0137]

[Effect of the Invention] As explained above, when according to this invention the atmospheric pressure plasma can be easily generated using the gas which made [many] rates to rare gas, such as oxygen gas and carbon tetrafluoride gas, without using rare gas, drastic reduction of the amount of the expensive rare gas used can be aimed at and it uses for surface treatment, cost reduction of surface treatment and improvement in processing speed can be aimed at.

[0138] Moreover, according to this invention, under atmospheric pressure, since it can discharge using cheap nitrogen gas not using helium, a running cost can be reduced. Furthermore, even if it does not use helium, discharge under atmospheric pressure can be easily performed using the high-frequency voltage of several MHz or more by reactant gas like nitrogen gas or oxygen gas, and improvement in the speed of processing is possible. Moreover, under atmospheric pressure, without using oxygen gas, by implementation of the high frequency discharge using nitrogen gas, like oxygenation, since removal and a wettability improvement of a substrate front face can do the organic substance, it can apply to processing of the processed object set in the ambient atmosphere with danger, such as a processed object which makes oxidation a problem, or ignition, and a new process can be proposed.

[Translation done.]

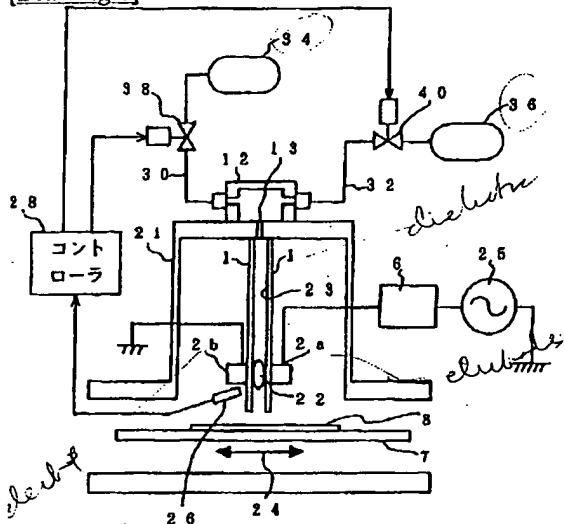
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

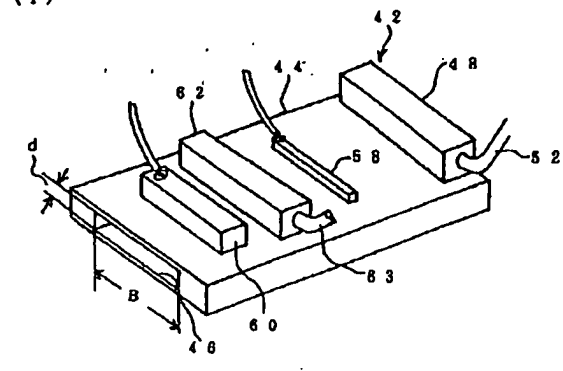
[Drawing 1]



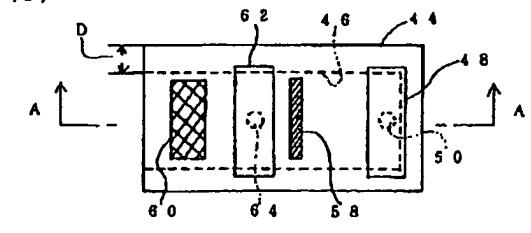
- | | |
|---------------|----------------|
| 1 : 誘電体 | 26 : 光センサ |
| 2 a, 2 b : 電極 | 28 : コントローラ |
| 8 : 被処理体 | 34 : 酸素ガスポンペ |
| 22 : プラズマ生成領域 | 36 : ヘリウムガスポンペ |
| | 38, 40 : 流量制御弁 |

[Drawing 2]

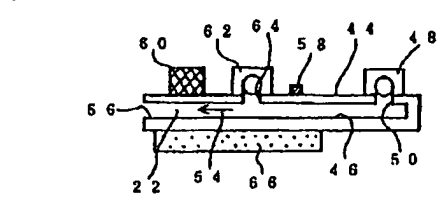
(1)



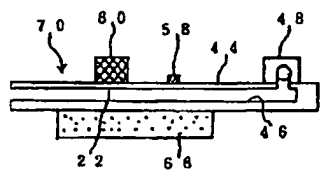
(2)



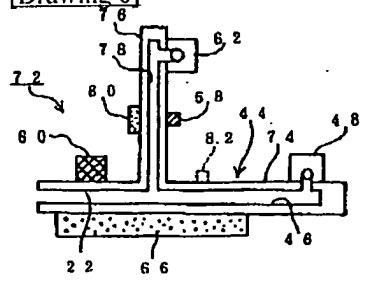
(3)



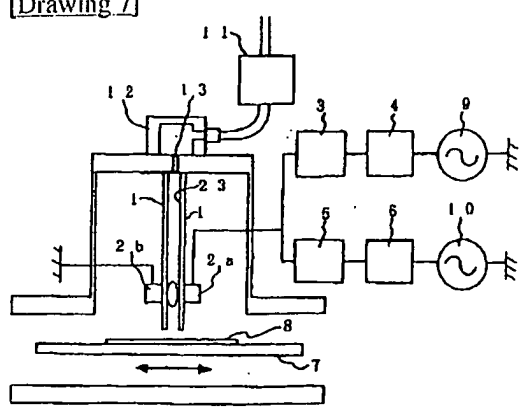
[Drawing 5]



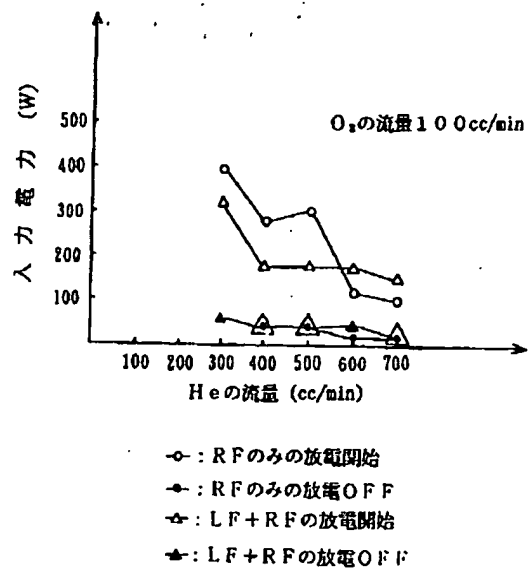
[Drawing 6]



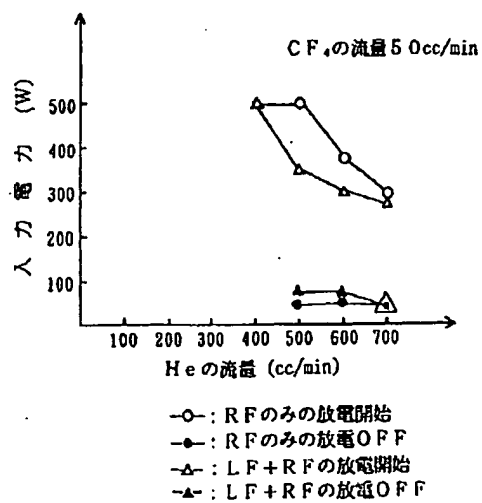
[Drawing 7]



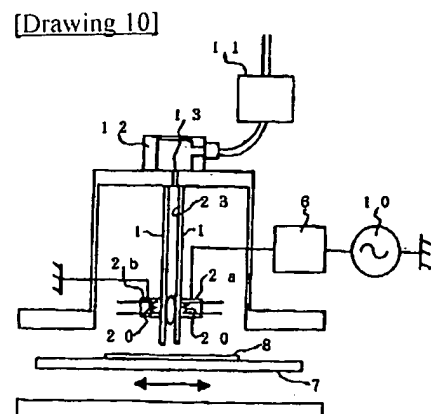
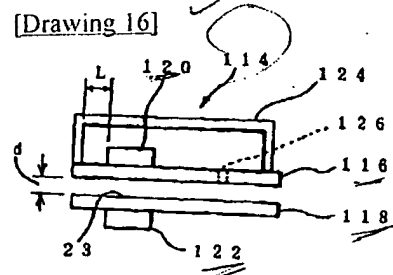
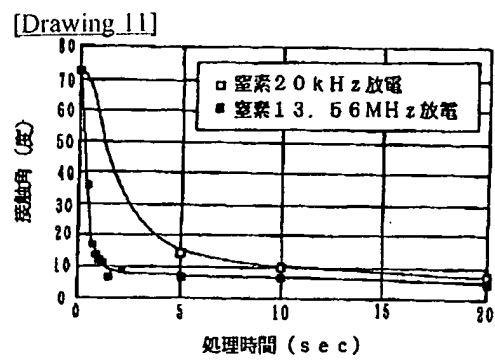
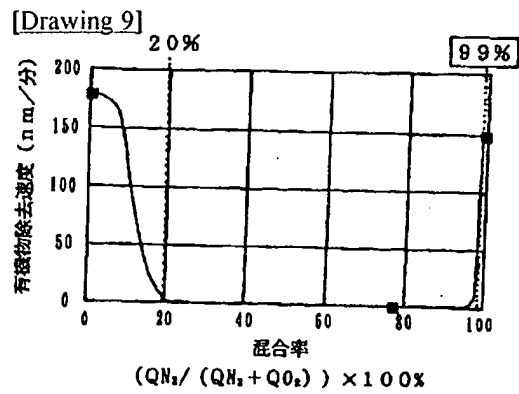
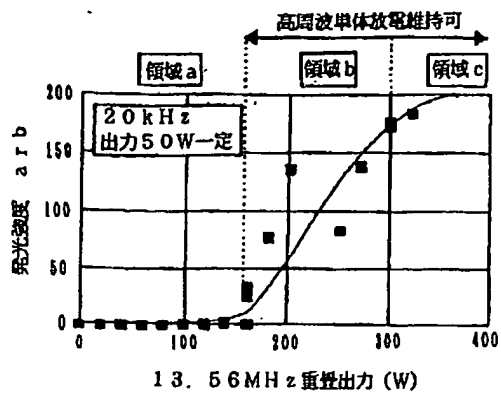
[Drawing 3]



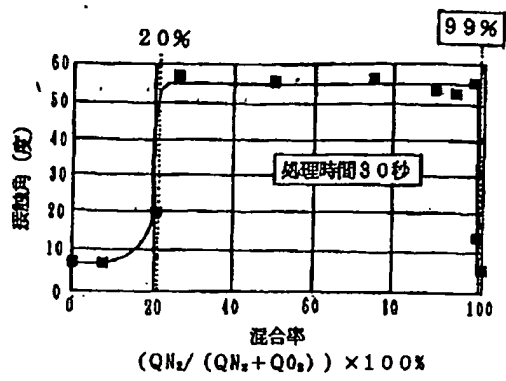
[Drawing 4]



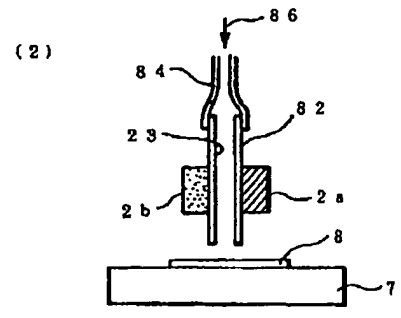
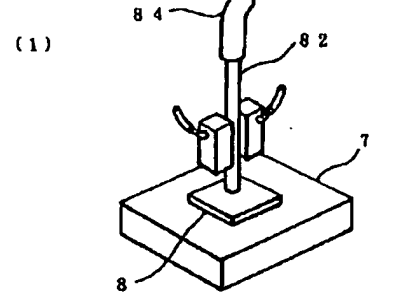
[Drawing 8]



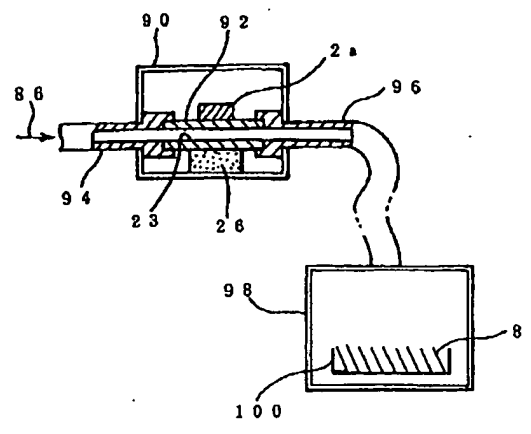
[Drawing 12]



[Drawing 13]

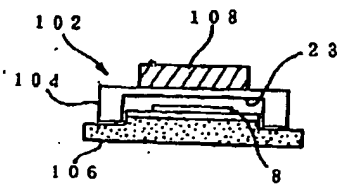


[Drawing 14]

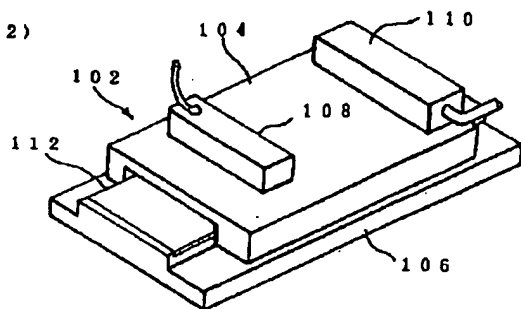


[Drawing 15]

(1)



(2)



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-275698

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) IntCl⁵ 識別記号
H 0 5 H 1/46
C 2 3 F 4/00
H 0 1 L 21/027
21/3065
21/304 3 4 1

F I
H 0 5 H 1/46 M
C 2 3 F 4/00 Z
H 0 1 L 21/304 3 4 1 D
21/30 5 7 2 A
21/302 B
審査請求 未請求 請求項の数30 OL (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平9-169010
(22) 出願日 平成9年(1997)6月25日
(31) 優先権主張番号 特願平9-17200
(32) 優先日 平9(1997)1月30日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

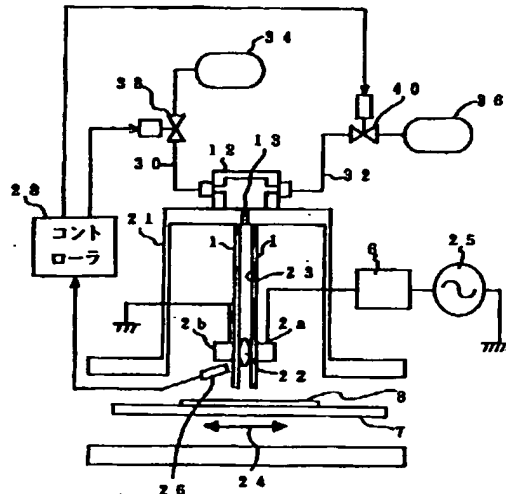
(71) 出願人 000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(72) 発明者 宮下 武
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(72) 発明者 宮島 弘夫
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(72) 発明者 小池 孝
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大気圧プラズマ生成方法および装置並びに表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 ヘリウムガスなどの希ガスの使用量を大幅に減少することができ、且つ大気圧下でプラズマを容易に生成できるようにする。

【解決手段】 誘電体1、1によって形成したガス流路23に、酸素ガスボンベ34とヘリウムガスボンベ36とから酸素ガスとヘリウムガスを供給するとともに、電極2a、2b間に高周波電源1によって高周波電圧を印加し、プラズマ生成領域22にプラズマを発生させる。その後、ヘリウムガスの供給を停止し、酸素ガスのみによるプラズマを生成し、それにより生ずる活性種を被処理体8に照射して被処理体のアッシング処理やエッチング処理などを行う。



1 : 誘電体
2 a, 2 b : 電極
8 : 被処理体
22 : プラズマ生成領域
26 : 光センサ
28 : コントローラ
34 : 酸素ガスボンベ
36 : ヘリウムガスボンベ
38, 40 : 流量制御弁

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、

希ガスと表面処理用ガスとの混合ガスを前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生させ、その後、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする大気圧プラズマ生成方法。

【請求項2】 誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、

希ガスを前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生させ、その後、表面処理用ガスを前記プラズマ生成領域に供給して表面処理用ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする大気圧プラズマ生成方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記表面処理用ガスは、酸素ガス又は四フッ化炭素ガスであることを特徴とする大気圧プラズマ生成方法。

【請求項4】 誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、

少なくとも前記プラズマ生成領域での放電開始時に、前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を前記放電用ガスとともに供給してプラズマを発生させることを特徴とする大気圧プラズマ生成方法。

【請求項5】 請求項4において、前記放電用ガスは、酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はこれらの1つと希ガスとの混合ガスであることを特徴とする大気圧プラズマ生成方法。

【請求項6】 請求項4又は5において、前記プラズマの発生後に、前記電子又は活性種の供給を停止することを特徴とする大気圧プラズマ生成方法。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかにおいて、前記高周波電圧は、周波数が400kHz～100MHzであることを特徴とする大気圧プラズマ生成方法。

【請求項8】 プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に表面処理用ガスを供給する第1ガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に、希ガスを供給する第2ガス供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた第1電極及び第2電極と、この第1電極と第2電極との間に高周波電圧を印加する高周波電源と、前記プラズマ生成領域にプラズマが発生したことを

検知するプラズマ検出手段と、このプラズマ検出手段の検出信号に基づいて前記第2ガス供給手段を制御し、前記プラズマ生成領域への前記希ガスの供給を停止する制御手段とを有することを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項9】 請求項8において、前記制御手段は、前記希ガスによるプラズマの発生後に、前記第1ガス供給手段を制御して前記プラズマ生成領域に前記表面処理用ガスを供給することを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項10】 プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に放電用ガスを供給するガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を供給するトリガ供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた第1電極及び第2電極と、この第1電極と第2電極との間に高周波電圧を印加し、プラズマを発生させる高周波電源とを有することを特徴とする大気圧プラズマ発生装置。

【請求項11】 プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に放電用ガスを供給するガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を供給するトリガ供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた第1電極及び第2電極と、この第1電極と第2電極との間に高周波電圧を印加し、プラズマを発生させる高周波電源と、前記プラズマ生成領域にプラズマが発生したことを検知するプラズマ検出手段と、このプラズマ検出手段の検出信号に基づいて、前記トリガ供給手段を制御して前記電子又は活性種の供給を停止する制御手段とを有することを特徴とする大気圧プラズマ発生装置。

【請求項12】 請求項8乃至11のいずれかにおいて、前記高周波電源の出力する高周波電圧は、周波数が400kHz～100MHzであることを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項13】 請求項8乃至12のいずれかにおいて、前記高周波電源に接続した前記電極を取り付けた前記誘電体には、前記高周波電源に接続した電極を覆ってカバーが設けてあり、このカバー内に空気より放電しにくい流体が注入してあることを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項14】 請求項13において、前記空気より放電しにくい流体は四フッ化炭素ガスであり、前記誘電体には前記カバーの内部と前記プラズマ生成領域とを連通する孔が形成され、この孔を介して前記カバー内に注入された四フッ化炭素ガスを前記プラズマ生成領域に供給することを特徴とする大気圧プラズマ生

成装置。

【請求項15】 請求項13乃至14のいずれかにおいて、

前記高周波電源に接続した電極と前記カバーの内面との距離は、前記プラズマ生成領域の放電ギャップより大きくしてあることを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項16】 大気圧又はその近傍の圧力下で、一對の誘電体により形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ第1電極及び第2電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記第1電極及び第2電極間に高周波電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、

前記放電用ガスは、窒素及び酸素を含むガスであり、窒素の酸素に対する混合率＝（窒素流量／（窒素流量＋酸素流量））×100が99%以上であることを特徴とする表面処理方法。

【請求項17】 大気圧又はその近傍の圧力下で、一對の誘電体により形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ第1電極及び第2電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記第1電極及び第2電極間に高周波電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理して前記被処理体の表面を親水化する表面処理方法において、前記放電用ガスは、窒素及び酸素を含むガスであり、窒素の酸素に対する混合率＝（窒素流量／（窒素流量＋酸素流量））×100が99%以上であることを特徴とする表面処理方法。

【請求項18】 請求項16又は17において、前記プラズマを継続的に生成する放電維持手段が1MHz～100MHzの高周波電圧を印加することであることを特徴とする表面処理方法。

【請求項19】 請求項18において、電極に前記放電維持手段と、50kHz以下の高電圧印加手段を併設し、前記高電圧印加手段を前記放電維持手段に重畳して印加し、放電開始後、前記放電維持手段単独または前記放電維持手段に前記高電圧印加手段を重畳して用いることを特徴とする表面処理方法。

【請求項20】 請求項18において、放電開始前に予め前記誘電体の放電面を加熱することを特徴とする表面処理方法。

【請求項21】 大気圧又はその近傍の圧力下で、一對の誘電体により形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ第1電極及び第2電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記第1電極及び第2電極間に電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理する表面処理方法において、

少なくともプラズマ生成開始までの所定の期間、前記第

1電極及び前記第2電極間に複数の異なる周波数を有する電圧を重ねて印加することを特徴とする表面処理方法。

【請求項22】 請求項21において、前記複数の異なる周波数を有する電圧は、少なくとも、1MHz～100MHzの第1電圧源及び50kHz以下の第2電圧源から供給されるものであることを特徴とする表面処理方法。

【請求項23】 誘電体により形成したプラズマ生成領域に大気圧又はその近傍の圧力下で放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスと酸素ガスとの混合ガスを供給してプラズマを発生させ、その後、希ガスの供給を停止して酸素ガスによるプラズマを生成することを特徴とする表面処理方法。

【請求項24】 誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスを供給してプラズマを発生させたのち、前記プラズマ生成領域に酸素ガスを供給して酸素ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする表面処理方法。

【請求項25】 誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、電子又はガス状の活性種を酸素ガス又は酸素ガスと希ガスとの混合ガスからなる放電用ガスとともに前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを生成させることを特徴とする表面処理方法。

【請求項26】 誘電体により形成したプラズマ生成領域に大気圧又はその近傍の圧力下で放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスを供給してプラズマを発生させ、その後、希ガスの供給を停止して四フッ化炭素ガスによるプラズマを生成することを特徴とする表面処理方法。

【請求項27】 誘電体により形成した大気圧又はその

近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスを供給してプラズマを発生させたのち、前記プラズマ生成領域に四フッ化炭素ガスを供給して四フッ化炭素ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする表面処理方法。

【請求項28】 誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、電子又はガス状の活性種を四フッ化炭素ガス又は四フッ化炭素ガスと希ガスとの混合ガスからなる放電用ガスとともに前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生することを特徴とする表面処理方法。

【請求項29】 請求項25又は28において、前記プラズマの発生後に、前記電子又は活性種の前記プラズマ生成領域への供給を停止することを特徴とする表面処理方法。

【請求項30】 請求項23乃至29のいずれかにおいて、前記高周波電圧は、周波数が400kHz～100MHzであることを特徴とする表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマを発生させるプラズマ生成方法に係り、特に被処理体の表面を処理するプラズマを大気圧下において発生させる大気圧プラズマ生成方法及び装置並びに表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、有機物の除去方法として、真空中において酸素プラズマを形成し、生成された酸素ラジカルにより半導体基板等に塗布した有機物すなわちレジストを酸化し、ガス化して除去するアッシング処理や、大気圧下においてコロナ放電などによって生成されたオゾンを用いて除去するアツシング処理、あるいはUV（紫外線）を用いて有機物を分解し、除去する処理が知られている。

【0003】ところが、真空プラズマを用いたアツシングによる有機物除去方法は、真空容器や排気ポンプ等を要するため、装置が大型化・複雑化し、しかも高価で処理コストが上昇するとともに、生産性においても、真空排気を行う必要が有り処理可能な数量が制限されるという課題を有する。

【0004】また、大気圧下でヘリウムを用いない放電

処理として知られているコロナ放電処理や無声放電処理は、数十Hzから数十kHzの周波数で且つ十数kVまで昇圧された高電圧を印加して放電させオゾンを生成し、その酸化力により有機物を除去するものであるが、本方法では、酸素の活性種に比べオゾンの酸化力が小さいため、有機物の除去処理の高速化が困難である。

【0005】これに対し、こうした課題を解決するために、例えば特開平07-245192号公報で公開されているように、比較的安価で生産性を向上させる手段として大気圧またはその近傍の圧力で形成されるプラズマにより処理する方法が提案されている。そして、特開平07-245192号公報では、モールド樹脂封入前に被処理体のICとモールド樹脂との密着性を向上させるために、ICに付着している有機物を除去し、濡れ性を向上させる表面処理が開示されている。上述のアッシング処理及び表面処理で、大気圧プラズマを生成する際に用いられるプラズマ生成用ガスとしては、放電し易いガス、例えば放電開始電圧の低いヘリウムガスを用いる事が知られており、さらにはアツシングを行うためにプラズマ生成ガスと共に酸素を添加することが知られている。

【0006】大気圧プラズマによる表面処理の手法としては、被処理体を直接プラズマに晒す直接放電処理方式と、被処理体をプラズマに直接晒さず、プラズマにより生成された活性種等を被処理体に照射する間接放電処理方式がある。

【0007】直接放電型処理方式では、処理の高速化が望めるがプラズマダメージに起因した被処理体の破壊や特性シフト等が生じやすい。特に、被処理体の被処理面が金属であると、突起部に放電が集中しやすく被処理面が均一に処理できなくなる。これに対し間接放電処理方式では、被処理体が放電に晒されないため上述したプラズマダメージは生じない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、放電中で生成された活性種には寿命が有り、この寿命が比較的小さいため、間接放電処理方式の場合、被処理体をプラズマ発生部より離れた位置に設置すると、被処理体に照射できる活性種の数が増減し処理効率が大幅に低下するという問題点を有する。

【0009】また、間接放電処理方式で、高速処理を行うためには、ヘリウムガスを大量に使用しなければならない。これは、ヘリウムガスが比較的容易に放電するガスであると共に、放電中に生成した活性種をより多く被処理体に輸送するための輸送ガスとしても働くためである。この場合には、ヘリウムガスは単位容量当たりのコストが高く、大量に使用することによりランニングコストが高くなるという問題点を有する。

【0010】一般的に、プラズマの密度が高いほど処理速度が向上することが知られている。放電中のプラズマ

密度は印加される電圧の周波数にも依存し、周波数が高いほど高密度のプラズマが得られると言われている。これは、周波数が高いほど電子の振動が活発になり、気体との衝突確率が上がり電離頻度が高まるためと考えられる。しかしながら、大気圧下、ヘリウムガスを用いず、他の反応性ガスを数MHz以上の周波数を用いて放電を開始させることは極めて困難である。これは、例えば窒素ガス、酸素ガスなどの反応性ガスの放電開始電圧が、バッシュェンの放電理論から示されるように、ヘリウムガスに比べ大気圧下における火花電圧が極めて大きいことにも起因する。窒素ガスの場合、1mm程度の電極間距離においては、放電を開始させるには数kVから十数kV程度が必要である。このように、ヘリウムを使わず周波数の高い放電の開始が困難であることから、大気圧プラズマを生成する場合、プラズマ生成ガス（放電用ガス）の組成は、全体の90%以上を放電開始電圧の小さいヘリウムガス、残りの10%以下を酸素ガスなどの反応ガスとなっており、反応ガスのみを用いたアツシングや濡れ性の改善処理の高速化が困難であるという課題がある。このため、高価なヘリウムガスを大量に使用することになり、処理コストを低減することが困難となっている。

【0011】また、以上述べた表面処理方法における有機物除去に際しては、かならず酸素を用いている。このため、被処理体上の有機物の除去と同時に被処理体の表面が酸化されてしまうという課題がある。したがって、極度に表面酸化を問題とする被処理体においては、前述の処理方法を用いた有機物の除去は困難である。

【0012】また、酸素を用いているため、オゾン処理以外の処理方法においてもオゾンの生成は避けられない。周知のとおり、オゾンが人体に対して有害性をもつことから、特に高濃度のオゾン発生に対しては除害等の安全対策が必要となる。

【0013】また、大気圧プラズマ処理は、真空プラズマに比べ大気開放で使用できるため場所を選ばずに設置できるという利便性があるが、酸素を大量に使用する条件下では、処理室内に着火源となりやすいリレー等の電装系や可燃物が設置されていると酸素濃度が高くなり発火の危険性がある。したがって、オゾンと同様、安全対策が必要であり、装置の設置場所の制約のみならず、装置コスト上昇といった課題を有する。

【0014】本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ヘリウムガスなどの希ガスの使用量を大幅に減少することができ、且つ大気圧下でプラズマを容易に生成できるようにすることにある。

【0015】また、本発明の目的は、希ガスを使用することなく大気圧下でプラズマを生成できるようにすることにある。

【0016】さらに、本発明の目的は、プラズマ処理時

の有機物除去処理速度、表面の濡れ性処理速度、エッチング速度などの表面処理速度の向上を目的としている。

【0017】さらに、本発明は、処理に用いるガスのランニングコストの低減、さらには酸素を用いない新たな有機物除去手段を提供することで新たなプロセスを提案できる表面処理方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1の発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、希ガスと表面処理用ガスとの混合ガスを前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生させ、その後、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする。

【0019】請求項2の発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、希ガスを前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生させ、その後、表面処理用ガスを前記プラズマ生成領域に供給して表面処理用ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする。

【0020】請求項3の発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、請求項1又は2において、前記表面処理用ガスは酸素ガス又は四フッ化炭素ガスのいずれかであり、前記トリガガスはヘリウムガスであることを特徴とする。

【0021】請求項4の発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、少なくとも前記プラズマ生成領域での放電開始時に、前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を前記放電用ガスとともに供給してプラズマを発生させることを特徴とする。電子又は活性種は、加熱したフィラメントから放出される熱電子や電子銃から放射された電子、さらにはコロナ放電を発生させて生成した電子や活性種を用いてよい。

【0022】請求項5の発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、請求項4において、前記放電用ガスは、酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はこれらの1つと希ガスとの混合ガスであることを特徴とする。

【0023】請求項6の発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、請求項4又は5において、前記プラズマの発生後に、前記電子又は活性種の供給を停止することを特徴とする。電子又は活性種は、プラズマの発生後も継続し

て供給してもよい。

【0024】請求項7の発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、請求項1乃至6のいずれかにおいて、前記高周波電圧は、周波数が400kHz～100MHzであることを特徴とする。

【0025】上記の大気圧プラズマ生成方法を実施する請求項8の発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に表面処理用ガスを供給する第1ガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に、希ガスを供給する第2ガス供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた第1電極及び第2電極と、この第1電極と第2電極との間に高周波電圧を印加する高周波電源と、前記プラズマ生成領域にプラズマが発生したことを検知するプラズマ検出手段と、このプラズマ検出手段の検出信号に基づいて前記第2ガス供給手段を制御し、前記プラズマ生成領域への前記希ガスの供給を停止する制御手段とを有することを特徴とする。

【0026】請求項9の発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、請求項8において、前記制御手段は、前記希ガスによるプラズマの発生後に、前記第1ガス供給手段を制御して前記プラズマ生成領域に前記表面処理用ガスを供給することを特徴とする。請求項10の発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に放電用ガスを供給するガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を供給するトリガ供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた第1電極及び第2電極と、この第1電極と第2電極との間に高周波電圧を印加し、プラズマを発生させる高周波電源とを有することを特徴とする。

【0027】請求項11の発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に放電用ガスを供給するガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を供給するトリガ供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた第1電極及び第2電極と、この第1電極と第2電極との間に高周波電圧を印加し、プラズマを発生させる高周波電源と、前記プラズマ生成領域にプラズマが発生したことを検知するプラズマ検出手段と、このプラズマ検出手段の検出信号に基づいて、前記トリガ供給手段を制御して前記電子又は活性種の供給を停止する制御手段とを有することを特徴とする。

【0028】請求項12の発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、請求項8乃至11のいずれかにおいて、前記高周波電源の出力する高周波電圧は、周波数が400kHz～100MHzであることを特徴とする。

【0029】請求項13の発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、請求項8乃至12のいずれかにおいて、前記高周波電源に接続した前記電極を取り付けた前記誘電体には、前記高周波電源に接続した電極を覆ってカバーが設けてあり、このカバー内に空気より放電しにくい流体が注入してあることを特徴とする。

【0030】請求項14の発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、請求項13において、前記空気より放電しにくい流体は四フッ化炭素ガスであり、前記誘電体には前記カバーの内部と前記プラズマ生成領域とを連通する孔が形成され、この孔を介して前記カバー内に注入された四フッ化炭素ガスを前記プラズマ生成領域に供給することを特徴とする。

【0031】請求項15の発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、請求項13乃至14のいずれかにおいて、前記高周波電源に接続した電極と前記カバーの内面との距離は、前記プラズマ生成領域の放電ギャップより大きくしてあることを特徴とする。請求項16の発明に係る表面処理方法は、大気圧又はその近傍の圧力下で、一對の誘電体により形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ第1電極及び第2電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記第1電極及び第2電極間に高周波電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、前記放電用ガスは、窒素及び酸素を含むガスであり、窒素の酸素に対する混合率＝(窒素流量/(窒素流量+酸素流量))×100が99%以上であることを特徴とする。

【0032】請求項17の発明に係る表面処理方法は、大気圧又はその近傍の圧力下で、一對の誘電体により形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ第1電極及び第2電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記第1電極及び第2電極間に高周波電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理して前記被処理体の表面を親水化する表面処理方法において、前記放電用ガスは、窒素及び酸素を含むガスであり、窒素の酸素に対する混合率＝(窒素流量/(窒素流量+酸素流量))×100が99%以上であることを特徴とする。

【0033】請求項18の発明に係る表面処理方法は、請求項16又は17において、前記プラズマを継続的に生成する放電維持手段が1MHz～100MHzの高周波電圧を印加することであることを特徴とする。

【0034】請求項19の発明に係る表面処理方法は、請求項18において、電極に前記放電維持手段と、50kHz以下の高電圧印加手段を併設し、前記高電圧印加手段を前記放電維持手段に重畳して印加し、放電開始後、前記放電維持手段単独または前記放電維持手段に前記高電圧印加手段を重畳して用いることを特徴とする。

11

請求項20の発明に係る表面処理方法は、請求項18において、放電開始前に予め前記誘電体の放電面を加熱することを特徴とする。

【0035】請求項21の発明に係る表面処理方法は、大気圧又はその近傍の圧力下で、一對の誘電体により形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ第1電極及び第2電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記第1電極及び第2電極間に電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理する表面処理方法において、少なく

ともプラズマ生成開始までの所定の期間、前記第1電極及び前記第2電極間に複数の異なる周波数を有する電圧を重ねて印加することを特徴とする。

【0036】請求項22の発明に係る表面処理方法は、請求項21において、前記複数の異なる周波数を有する電圧は、少なくとも、1MHz～100MHzの第1電圧源及び50kHz以下の第2電圧源から供給されるものであることを特徴とする。請求項23の発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成したプラズマ生成領域に大気圧又はその近傍の圧力下で放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスと酸素ガスとの混合ガスを供給してプラズマを発生させ、その後、希ガスの供給を停止して酸素ガスによるプラズマを生成することを特徴とする。

【0037】請求項24の発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスを供給してプラズマを発生させたのち、前記プラズマ生成領域に酸素ガスを供給して酸素ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする。

【0038】請求項25の発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、電子又はガス状の活性種を酸素ガス又は酸素ガスと希ガスとの混合ガスからなる放電用ガスとともに前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを生成させることを特徴とする。

【0039】請求項26の発明に係る表面処理方法は、

12

誘電体により形成したプラズマ生成領域に大気圧又はその近傍の圧力下で放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスを供給してプラズマを発生させ、その後、希ガスの供給を停止して四フッ化炭素ガスによるプラズマを生成することを特徴とする。

【0040】請求項27の発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスを供給してプラズマを発生させたのち、前記プラズマ生成領域に四フッ化炭素ガスを供給して四フッ化炭素ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする。

【0041】請求項28の発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第1電極と第2電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、電子又はガス状の活性種を四フッ化炭素ガス又は四フッ化炭素ガスと希ガスとの混合ガスからなる放電用ガスとともに前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生することを特徴とする。

【0042】請求項29の発明に係る表面処理方法は、請求項25又は28において、前記プラズマの発生後に、前記電子又は活性種の前記プラズマ生成領域への供給を停止することを特徴とする。

【0043】請求項30の発明に係る表面処理方法は、請求項24乃至32のいずれかにおいて、前記高周波電圧は、周波数が400kHz～100MHzであることを特徴とする。

【0044】

【作用】上記のごとく構成した請求項1又は2に係る発明においては、プラズマを立上げるときにだけ高価な希ガスを使用し、プラズマが立上がったのちは希ガスの供給を停止するようにしているため、希ガスの使用量を大幅に削減することができ、大気圧プラズマを安価に得ることができ、安価な大気圧プラズマを用いた表面処理を行うことができる。表面処理用ガスとしては、レジストなどの有機物を酸化除去する場合には酸素ガス、半導体基板のエッチングなどの場合には四フッ化炭素ガスを用

いることができる。

【0045】請求項4に係る発明においては、プラズマ生成領域に電子又は活性種を供給してグロー放電を生じやすくしているため、希ガスに対する酸素ガスや四フッ化炭素ガスなどの混入量を多くしたり、希ガスを用いずに酸素ガスや四フッ化炭素ガスのみによりグロー放電を発生させてプラズマを生成することができ、希ガスの使用量を削減できて大気圧プラズマの生成コストを削減することができる。放電用ガスとしては、酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はこれらの1つと希ガスとの混合ガスを

用いることができる。また、プラズマが発生したのちは、適正な処理条件が得られるように、電子又は活性種の供給を停止してよし、継続して供給してもよい。

【0046】上記の大気圧プラズマ生成方法において、高周波電圧の周波数は、カットオフ周波数以上、400kHz～100MHz、望ましくは400kHz～40MHz程度以下にすると、プラズマ生成領域の電子が電極に衝突することによるコロナ放電（ストリーマ放電）への移行を防止することができる。周波数が400kHzより低くなると、電極に衝突する電子の数が多くなり、コロナ放電を生じやすい。また、周波数が100MHzを超えるような高周波になると、電子の移動距離が短くなって電界による十分なエネルギーが得られず、プラズマの発生、維持が困難になる。

【0047】そして、請求項8又は9に係る大気圧プラズマ生成装置によれば、プラズマの立上げるときだけ希ガスを使用し、その後は希ガスを用いずに大気圧プラズマを容易に生成することができる。

【0048】請求項10又は12に係る発明によれば、プラズマ生成領域に電子又は活性種を供給するため、希ガスに比較的多量の酸素ガスや四フッ化炭素ガスを混入して、もしくは希ガスを用いずに大気圧プラズマを生成することができる。

【0049】また、請求項13のように、高周波電源に接続した電極をカバーで覆って空気より放電しにくい流体を注入すると、希ガスを用いないためにより高い電圧する場合であっても、沿面放電を確実に防止することができる。そして、空気より放電しにくい流体を四フッ化炭素ガスとし、カバー内に注入した四フッ化炭素ガスを誘電体に設けた孔を介してプラズマ生成領域に供給してプラズマを発生させるようにすると、沿面放電を避けつつカバーを放電用ガスの供給路として利用することができる。さらに、装置の小型化、簡素化を図ることができる。さらに、カバーの内面と電極との間隔を放電ギャップより大きくすると、カバーと電極との放電を確実に防止することができる。

【0050】そして、請求項16乃至17の発明に係る表面処理方法によれば、窒素ガスを用いて有機物の除去高速化や表面の濡れ性改善処理の高速化が可能になるので、表面酸化が問題となる被処理体への処理や、酸素雰

囲気中では発火等危険性の高い雰囲気での被処理体の有機物が除去可能となる。

【0051】請求項18の発明によれば、数MHz以上の放電を用いるため、高密度の窒素プラズマが形成でき、さらに有機物の除去あるいは濡れ性処理の高速化が可能となる。また、請求項18の発明によれば、数MHz以上の高周波電圧にて、ヘリウムガスを用いずとも大気圧下で、窒素ガス等の反応性ガス単体での放電が可能になる。これにより高密度の窒素プラズマが生成でき処理の高速化が図れるとともに、安価な窒素ガスを用いることができるので、ランニングコストが低減できる。

【0052】請求項19の発明によれば、放電開始と放電維持の機能が別れており、それぞれ独立して制御出来る。放電開始時の電圧は、放電維持時の電圧にくらべ高いことが知られており、放電開始時と放電維持時の機能が別れることで適正且つ効率のよい電圧をそれぞれ選択できる。ヘリウムガスを用いずに単体のガスのみでは、大気圧下において数十Hzから数十kHzの範囲で高電圧のみしか放電が開始でなかった窒素ガスでも、放電開始時のみ高電圧を用い、放電維持時には高周波電圧に切り替えることで、容易に、数MHz以上の高周波放電が開始でき、処理速度を高めることができる。

【0053】請求項20の発明に係る表面処理方法によれば、放電面を予め暖めておくことで、電極表面から二次電子の放出性を高めることができ、従来、大気圧下において数十Hzから数十kHzの範囲で高電圧のみしか放電が開始できなかった窒素ガスでも、放電のトリガー時の二次電子または熱電子により放電が容易に得られるようになる。

【0054】また、請求項21の発明によれば、印加する電圧を放電開始機能及び放電維持機能との2つの役割に分割し、適切な電圧を選択でき、処理方法の最適化等を図ることが可能となる。

【0055】また、請求項22の発明によれば、放電開始電圧の高いガスに関しても、放電開始時に高電圧を印加し、放電維持時に高周波に切り替えることが可能となる。

【0056】さらに、請求項23又は24に係る表面処理方法によれば、プラズマの立上げ時にのみ希ガスを使用し、その後、酸素ガスのみによるプラズマを生成するため、希ガスの使用量を大幅に削減することができ、酸素ガスを用いたアッシング処理のコストの低減と、処理速度の向上とを図ることができる。

【0057】そして、請求項25に係る表面処理方法においては、電子又はガス状の活性種を利用してプラズマを生成するようにしているため、希ガスをまったく用いることなく酸素ガスによるプラズマを生成でき、さらにコストの低減を図ることができる。また、希ガスを用いた場合でも、酸素ガスの混入量を大幅に増加させることができ、従来より大幅なコストの低減と処理速度の向上

が図れる。

【0058】請求項26乃至28に係る表面処理方法においては、希ガスをを用いずに四フッ化炭素ガス単独でのプラズマを生成でき、四フッ化炭素ガスによるエッチング処理コストの低減と、処理速度の向上とを図ることができる。

【0059】そして、請求項29に係る表面処理方法によれば、プラズマの立上げ後にプラズマ生成領域への電子又は活性種の供給を停止して適正な処理条件を設定することができる。さらに、請求項30の発明によれば、プラズマの生成を容易に行うことができ、しかも密度の高いプラズマが得られる。

【0060】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る大気圧プラズマ生成方法及び装置並びに表面処理方法の実施の形態について、図面を参照して説明する。

【0061】図1は、本発明の第1の実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の概略的な構成図である。

【0062】図1において、プラズマ生成装置は、下部が開口しているチャンバー21の内部にプラズマ発生部が設けてある。プラズマ発生部は、供給された放電用ガスの流路23を形成するため1mmから3mm程度のギャップを形成した一対の板状の誘電体1と、一対の誘電体1を挟んで設けた第1電極、第2電極である一対の電極2a、2bから構成される。電極2a、2bは、ガス流路23内でグロー放電を発生させてプラズマを生成するためのもので、両電極間がプラズマ生成領域22となっている。そして、誘電体1は、実施例の場合、放電による温度上昇に起因する割れを防ぐため、石英ガラスを用いているが、セラミックなどを用いてもよい。

【0063】チャンバー21の下部が被処理体8の表面処理を行う処理部となっていて、処理部に被処理体8を設置するステージ7が設けてある。このステージ7は、図1の矢印24のように水平方向に移動可能であり、ステージ7を移動させることで被処理体8の上面全体を処理できるようにしてある。そして、誘電体1は、被処理体8に近い端面から被処理体8までの距離が1~2mm程度に保たれている。また、ガス流路23は下端が開口し、下方を移動する被処理体8の表面にプラズマによって生成された活性種を照射できるようにしてある。

【0064】一方の電極2bは接地してあって、他方の電極2aにはインピーダンス整合器6を介して高周波電源25が接続しており、両電極2a、2b間に所定周波数(400kHz~100MHz)の高周波電圧を印加できるようにしてある。また、チャンバー21内の適宜の個所には、プラズマ検出手段である光センサ26が配設してあって、プラズマ発生時のグロー放電による光を検出して検出信号を制御手段であるコントローラ28に入力するようになっている。

【0065】チャンバー21の上部には、中間チャンバ

ー12が設けてある。この中間チャンバー12には、管路30、32を介して放電用ガスである酸素ガスを充填してある酸素ガスボンベ34と、希ガスであるヘリウムガスを充填したヘリウムガスボンベ36とが接続してある。そして、中間チャンバー12とガス流路23とは、チャンバー21に形成したガス供給口13によって連通していて、中間チャンバー12に流入したヘリウムガスと酸素ガスをガス流路23に供給できるようにしてある。また、管路30には、酸素ガスボンベ34とともに第1ガス供給手段を構成している流量制御弁38が設けてある。さらに、管路32には、ヘリウムガスボンベ36とともに第2ガス供給手段を構成している流量制御弁40が設けてある。これらの流量制御弁38、40は、コントローラ28によって開度が制御されるようにしてある。

【0066】このように構成したプラズマ生成装置による大気圧プラズマの生成は、次のごとくして行う。

【0067】ガス流路23は、減圧せずに大気圧に保持してある。そして、コントローラ28によって流量制御弁38、40を制御し、中間チャンバー12の所定量の酸素ガスとヘリウムガスを流入させ、その混合ガスをガス流路23を介してプラズマ生成領域22に供給する。プラズマ生成領域22へのガスの供給量は、流量比で酸素ガスが20%以下、ヘリウムガスが80%以上であることが望ましい。具体的には、例えばガス流路23の幅(誘電体1、1間の間隙)が2.2mm、奥行き(図1の紙面に直交した方向)が38mmである場合、酸素ガスを100cc/min流したとすると、ヘリウムガスを400cc/min以上流す。その後、ガスを流した状態で電極2a、2b間に高周波電圧を印加する。

【0068】本実施例の場合、印加した電圧の周波数は、40.68MHzであり、印加電圧がピークピーク(peak-to-peak)値で約2.3kVにおいてグロー放電が開始し、プラズマを発生することができた。

【0069】グロー放電が開始されると、放電に伴う光が光センサ26によって検出され、検出信号がコントローラ28に入力される。コントローラ28は、光センサ26の出力信号に基づいてグロー放電が開始され、プラズマが発生したことを検知すると、酸素ガスの流量を被処理体8の表面処理、例えば被処理体8の表面に存在しているレジストなど有機物の除去に必要な量に制御するとともに、ヘリウムガスの供給を停止する。これにより、酸素ガスのみでは生成しにくい酸素ガスのみによるプラズマを容易に生成することができる。これは、一度プラズマが発生すると、多量の電子がプラズマによって生成され、これらの電子が酸素ガスに衝突して酸素ガスの電離が容易に行われるようになるためと考えられる。

【0070】酸素ガスプラズマによる被処理体8の表面

処理、例えば被処理体8の表面に存在する有機物を酸化して除去するアッシングの場合、上記のようにして発生させた酸素ガスプラズマにより生じる活性種を被処理体8の表面に照射する。

【0071】このように、本実施例においては、プラズマの発生時にのみヘリウムガスをトリガとして使用し、被処理体8の表面処理時には酸素ガスのみを使用したプラズマを生成できるため、高価なヘリウムガスの使用量を大幅に削減でき、アッシング処理のランニングコストの大幅な低減を図ることができる。しかも、酸素ガスのみによるプラズマであるため、活性種が大幅に増大してアッシング処理速度を大幅に向上することができる。例えば、従来、ヘリウムガスに流量比2%の酸素ガスを混入してプラズマを発生させてアッシングした場合、アッシング速度が数 $\mu\text{m}/\text{min}$ であったものが、酸素ガス100%のプラズマによるアッシング速度を約100 $\mu\text{m}/\text{min}$ にすることができる。

【0072】なお、上記の実施例においては、酸素ガスとヘリウムガスを同時に流してプラズマを発生させる場合について説明したが、プラズマを立上げるときにヘリウムガスのみをプラズマ生成領域22に供給し、ヘリウムガスによるプラズマが発生したのちに酸素ガスの供給を開始するとともに、ヘリウムガスの供給を停止するようにしてもよい。

【0073】前記実施例においては、光センサ26をチャンパー21の内部に配置した場合について説明したが、チャンパー21にプラズマ生成領域22を観察可能な透光部を形成し、その透光部に対面させて光センサ26をチャンパー21の外部に配置してもよい。このように光センサ26をチャンパー21の外部に設けると、光センサ26が活性種に晒されることがなく、光センサ26が損傷することがない。そして、前記実施の形態においては、プラズマ検出手段が光センサ26である場合について説明したが、高周波電源25に接続した回路の電流を検出したり、整合器6のインピーダンスの整合状態を検出してプラズマの発生を検知するようにしてもよい。そして、前記実施例においては、ヘリウムガスを用いた場合について説明したが、ネオンガスやアルゴンガスなどを用いてもよい。

【0074】また、四フッ化炭素ガスのプラズマによる被処理体8のエッチング処理や、エアプラズマによる被処理体8の表面に存在する汚染物質（例えば、有機物）の除去によるハンダや樹脂等の濡れ性の改善を図る場合、上記の酸素ガスによるプラズマの生成と同様にして四フッ化炭素ガスプラズマ、エアプラズマを得ることができる。

【0075】図2は、大気圧プラズマ生成装置の第2実施例を示したもので、(1)が斜視図、(2)が平面図、(3)が(2)のA-A線に沿った断面図である。

【0076】図2において、プラズマ生成装置42は、

セル44が石英ガラスなどの誘電体から形成してあって、中心部に矩形状のガス流路46が設けてある。ガス流路46は、実施例の場合、放電ギャップ（高さ）dが2.2mm、幅Bが3.8mmに形成してある。そして、セル44の一端側上部には、第1ガス供給ヘッド48が固定してある。

【0077】第1ガス供給ヘッド48の内部とガス流路46とは、セル44に設けたガス流入口50を介して連通していて、管路52を介して第1ガス供給ヘッド48に導かれたトリガガスをガス流路46の一端側に供給できるようにしてある。そして、ガス流路46に供給されたトリガガスは、同図(3)の矢印54に示したように、反対側の吹出し口56に向けて流れるようになってい

る。【0078】セル44の上面中央部には、トリガ供給手段を構成している低周波用電極58がガス流路46と直交させて設けてある。そして、低周波電極58には、ローパスフィルタを介して低周波電源が接続してある（いずれも図示せず）。さらに、セル44の上面には、第1電極である高周波電極60が配設してある。この高周波電極60は、プラズマを発生させるためのもので、低周波電極58よりガス流の下流側に低周波電極58と平行に配置してあって、インピーダンス整合器6を介して高周波電源25に接続してある。また、高周波電極60は、端部がセル44の縁よりD（実施例の場合、約10mm）だけ内側となるように配してあり、セル44の側面をつたわった放電が生じないようにしてある。

【0079】高周波電極60と低周波電極58との間には、第2ガス供給ヘッド62が設けてある。この第2ガス供給ヘッド62は、管路63を介して流入するヘリウムガスと酸素ガス又はヘリウムガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスからなる放電用ガスをガス流路46に供給するためのもので、ガス流入口64を介してガス流路46と連通している。また、セル44の下面には、少なくとも高周波電極60から低周波電極58にわたるように第2電極となる接地電極66が設けてある。そして、ガス流路46の高周波電極60と対応した部分がプラズマ生成領域22となっている。

【0080】このプラズマ生成装置によるプラズマの生成は、次のごとくして行う。

【0081】管路63、第2ガス供給ヘッド62を介して、ヘリウムガスと酸素ガス又はヘリウムガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスからなる放電用ガスをガス流路46に供給するとともに、管路52、第1ガス供給ヘッド48を介して、放電用ガスと同じ組成のトリガガスをガス流路46に供給する。そして、低周波電極58と接地電極66との間に低周波電圧（実施例の場合、9.76kHz、10kV（ピークピーク値））を印加するとともに、高周波電極60と接地電極66との間に高周波電圧（実施例の場合、周波数40.68MHz）を印

加する。

【0082】これにより、低周波電極58に対応した部分のガス流路46内にコロナ放電が発生し、トリガガスの一部が電離して電子が生成されるとともに、トリガガスが活性化される。これらの電子と活性種は、トリガガスと放電用ガスとの流れに乗って、プラズマを立上げるトリガとしてプラズマ生成領域22に供給される。そして、電子は、プラズマ生成領域22において高周波電界によりエネルギーを受けて活性種又は放電用ガス分子に衝突し、これら電離して電子を増大させてグロー放電が発生し、プラズマを生成する。高周波電極60に印加する高周波電圧を下げるのが可能であって、プラズマを容易に生成することができる。プラズマの発生によって生成された活性種は、吹出し口56から本図に図示しない被処理体に照射し、アッシングやエッチングなどの表面処理に供することができる。

【0083】なお、上記実施例においては、酸素ガスとヘリウムガスとの混合ガス、又は四フッ化炭素ガスとヘリウムガスとの混合ガスを放電用ガス及びトリガガスとして使用した場合について説明したが、酸素ガス又は四フッ化炭素ガスのみを放電用ガス、トリガガスとして使用してもよい。さらに、エア単独又はヘリウムガスにエアを混入したものを放電用ガス、トリガガスとして使用してもよい。また、放電用ガスとして酸素ガス、四フッ化炭素ガス、エア又はこれらの1つとヘリウムガスとの混合ガスを用い、トリガ用ガスとしてヘリウムガスを用いてもよい。そして、上記のいずれの場合においても、適正な処理条件を得るために、グロー放電が発生してプラズマが立上がったならば、トリガガスの供給を停止するとともに、低周波電圧の印加を停止してもよい。また、四フッ化炭素ガスを使用する場合、四フッ化炭素ガスをバブリング装置において水中を通し、水分(H₂O)を含ませて使用してもよい。

【0084】図3と図4には、第2実施例のプラズマ生成装置42を用いた大気圧プラズマの生成実験の結果が示してある。図3は、酸素ガス(O₂)の流量を100cc/minに固定し、ヘリウムガス(He)の流量を変えたときのグロー放電開始時とグロー放電OFF(消滅)時との高周波入力電力を示したものである。また、図4は、四フッ化炭素ガスの流量を50cc/minに固定し、ヘリウムガスの流量を変えたときのグロー放電開始時とグロー放電OFF時の高周波入力電力が示してある。

【0085】いずれの場合においても、ガス流路46の放電ギャップd=2.2mm、幅B=38mmである。また、低周波電極58に印加した低周波電圧は周波数が9.76kHz、電圧がピークピーク値で10kV、高周波電極60に印加した高周波電圧は周波数が40.68MHzであって、出力1kWの高周波電源を使用している。

【0086】そして、図3においては、○が高周波(RF)電圧のみを印加した場合の放電開始時の入力電力値であり、●が高周波電圧のみを印加した場合の放電がOFFしたときの入力電力値である。また、図中の×はグロー放電が発生しなかったこと示している。また、△は低周波電極58に低周波(LF)電圧を印加し、高周波電極60に高周波(RF)電圧を印加したときの、グロー放電開始時の高周波電極60に供給した電力であり、▲は同じくグロー放電がOFFするときの高周波電極60に供給された電力である。

【0087】図3に示されているように、酸素ガスを100cc/min流し、高周波電圧のみを印加した場合、流量比で酸素ガスが25%、ヘリウムガスが75%(300cc/min)ではグロー放電が発生せず、プラズマの生成が行われなかった。しかし、酸素ガス100cc/minに対してヘリウムガスを400cc/minを流した場合、印加電圧が約2.3kVでグロー放電が開始した。そして、酸素ガスに対するヘリウムガスの流量が多くなるのにしたがって、グロー放電の発生する電圧が低下するとともに、入力電力が低下する。また、グロー放電がOFFする電力もヘリウムガスの流量が増加するのにもなって低下する。

【0088】一方、低周波電圧と高周波電圧とを併用した場合、図3に示されているように、ヘリウムガスの流量が300cc/min、すなわち流量比で酸素ガスが25%、ヘリウムガスが75%であってもグロー放電が発生し、プラズマを生成することができる。したがって、ヘリウムガスの使用量を削減できてアッシングの処理コストを低減できる。しかも、酸素ガスの混入量を増大することができるため、アッシング処理の速度を高めることができる。さらに、プラズマの発生後も低周波電極58に低周波電圧を印加した状態で表面処理を行えば、グロー放電の維持電圧を下げることもできるとともに、低周波電圧によって生成された活性種がプラズマによる活性種と重畳されるため、処理速度をさらに向上することができる。

【0089】図4においては、○が高周波(RF)電圧のみを印加したときのグロー放電開始時の入力電力値、●が高周波電圧のみを印加したときのグロー放電OFF時の入力電力値である。そして、×は放電しなかったことを示す。また、△は低周波電極58に低周波(LF)電圧を印加し、高周波電極60に高周波(RF)電圧を印加したときの、グロー放電開始時の高周波電極60に供給した電力であり、▲は同じくグロー放電がOFFするときの高周波電極60に供給された電力である。

【0090】図4に示されているように、四フッ化炭素ガスを50cc/min流した場合、ヘリウムガスの流量を400cc/minにすると放電しない。そして、ヘリウムガスの流量が500cc/minでは、高周波電圧の印加のみでもグロー放電を発生させることがで

21

き、ヘリウムガスの流量の増加に伴って入力電力が低下する。そして、低周波電圧と高周波電圧とを併用した場合、ヘリウムガスの流量が $500\text{cc}/\text{min}$ であっても、高周波電圧単独の時よりも低い入力電力でもグロー放電をさせることができる。なお、処理用のガス（反応ガス）として四フッ化炭素ガスを使用する場合、フッ素による腐食を避けるため、誘電体はセラミックを用いることが望ましい。

【0091】なお、前記実施例においては、トリガとして低周波電圧を印加して生成した電子又は活性種を用いた場合について説明したが、加熱したフィラメントから放射された熱電子、電子銃などから出射された電子やそれにより生じた活性種などをトリガとして使用してもよい。

【0092】図5は、第3実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の断面図であって、図2に示したプラズマ生成装置42の変形例を示したものである。すなわち、このプラズマ生成装置70は、図2に示した第2ガス供給ヘッド62を省略したもので、他の構成は図2に示したものと同様となっている。

【0093】この実施例に係るプラズマ生成装置70は、ガス供給ヘッド48を介してヘリウムガスと酸素ガス、又はヘリウムガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスからなる放電用ガスをガス流路46に導入する。そして、放電用ガスを低周波電極58に印加した低周波電圧によって電離又は活性化して電子や活性種を生成し、これらを高周波電極60に対応したプラズマ生成領域22にトリガとして供給し、プラズマを発生させるものである。このように構成することにより、プラズマ生成装置の簡素化を図ることができる。ヘリウムガスにエアを混入したガスを用いた場合も、同様にプラズマを発生させることができる。

【0094】なお、ガス供給ヘッド48から酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はエアを供給し、低周波電極58に低周波電圧を印加するとともに、高周波電極に高周波電圧を印加して酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はエア単独によるプラズマを発生させてもよい。

【0095】図6は、第4実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の断面図である。この実施例のプラズマ生成装置72は、セル44がT字状に形成してあって、セル44の水平部74に第1ガス供給ヘッド48と連通しているガス流路46が設けてある。そして、セル44の鉛直部76には、ガス流路46に接続させた第2流路78が形成してある。また、鉛直部76の上端部には、第2ガス供給ヘッド62が取り付けられてあって、第2ガス供給ヘッド62に流入したトリガガスをガス流路46に導けるようにしてある。さらに、鉛直部76には、第2ガス供給ヘッド62の下方の一侧に低周波電極58が配設してあるとともに、反対側の低周波電極58と対応した位置に接地電極80が取り付けられている。

22

【0096】このように構成したプラズマ生成装置72によるプラズマの生成方法は、前記した第2実施例に係るプラズマ生成装置42とほぼ同様である。すなわち、第2ガス供給ヘッド62からトリガガスを導入するとともに、低周波電極58に低周波電圧を印加して電子と活性種とを生成してプラズマ生成領域22に供給する。また、放電用ガスは、第1ガス供給ヘッド48を介して第1ガス流路46に供給する。そして、高周波電極60に高周波電圧を印加してグロー放電を発生させてプラズマを生成する。なお、破線に示したように、低周波電極58とともに、水平部74にも低周波電極82を設けて第1ガス供給ヘッド48から供給された放電用ガスを電離または活性化させてもよい。

【0097】図7は、第5実施例であって、表面処理である有機物除去方法を実施する装置の概略構成図である。この装置は、プラズマ生成用ガスを供給するガス供給部と、プラズマを生成し活性なガスを形成するプラズマ発生部、及び活性化されたガスを吹き付け被処理体を処理する処理部から構成される。

【0098】ガス供給部は、極めて安価である圧縮空気より窒素を生成できる窒素生成器11を備えている。窒素生成器11のかわりに、市販の窒素ガスボンベ等から供給してもよい。窒素生成器11からは、純度99%以上の濃度の窒素ガスを数十 l/min 供給することが出来る。

【0099】プラズマ発生部は、供給されたガスの流路を形成するため1mmから3mm程度のギャップを形成した一対の誘電体1と、一対の誘電体1で形成されたガスの流路内で放電を発生させるために設けられた、ガス流路を挟んだ一対の電極2a、2bから構成される。誘電体1は、放電による昇温に起因する割れを防ぐため、石英ガラスを用いている。

【0100】処理部は、被処理体8を設置するステージ7から構成され、ステージ7は水平方向に移動可能であり、ステージ7を移動させることで被処理体全体を処理することが可能である。誘電体1の被処理体に近い端面から被処理体8までの距離は、1~2mm程度に保たれている。

【0101】ガス供給部から導入された窒素ガスは、プラズマ発生部上部に設置される中間チャンバー12に供給される。中間チャンバー12を設けることで、スリット状に開口されたガス供給口13から、一対の誘電体1で形成されたガス流路23を経由してガスが被処理体8にライン状に均一なガス流速分布をもって供給されるようになる。

【0102】電極2aには、2種類の周波数の電圧を同時に印加できるように2つの電源が接続されている。一つは、20kHz電源9であって、十数kVに昇圧するための昇圧トランス4と、更には13.56MHz高周波電源出力による20kHz電源9の過負荷防止のため

に設けられたフィルター回路3とを介して電極2aに接続されている。もう一つは、13.56MHz高周波電源10であって、インピーダンス整合器6と、20kHz電源9の出力による13.56MHz高周波電源10の過負荷を防止するため設けられたフィルター回路5とを介して電極2aに接続されている。これら2つの電源9、10は、それぞれ独立して制御されており、単独または重畳して電圧を印加することが可能である。対向する電極2bは、接地電極となっている。

【0103】次に、放電発生方法について説明する。13.56MHzの高周波電源10においては、周波数が高いために2〜3kV程度しか電圧を印加できないため、窒素ガス単体の雰囲気中では放電が開始されない。そこで、まず十数kVに昇圧された20kHzの高電圧を電源9により電極2aに印加してコロナ放電を開始させる。電源出力は、放電が開始させることが出来れば、大出力を必要としない。また、この時放電していなくても、電極間に十数kV以上の電圧が印加されていればよい。

【0104】コロナ放電が開始された後、電源10により13.56MHzの高周波電圧を20kHzの電圧が印加されている電極2aに重畳して印加する。

【0105】図8は、20kHzの出力を50Wと一定にし、重畳した13.56MHzの高周波出力を徐々に増加していったときの放電の発光強度の変化を示したものである。横軸が13.56MHz電源10の出力であり、縦軸が放電の発光強度である。放電の発光強度は、放電部を誘電体1のセルのガス吹き出し口から光ファイバーにより採光し、分光器によりスペクトル分解したも*

*のを光電子増倍管で検出したものである。発光強度は、任意の強度であり、分光した波長は、336.9nmの窒素分子スペクトルである。

【0106】図中の領域aにおいては、13.56MHzの高周波出力を徐々に増加させていっても殆ど発光強度が変わらない。この条件下では、20kHzの高電圧を切ると放電は停止してしまい、13.56MHzの高周波電圧単体では放電を維持することはできない。領域bになると、局部的に発光強度が強くなる部分が現れる。この放電状態では、20kHzの高電圧を切っても、13.56MHzの高周波電圧のみで放電を持続できるようになる。これは、一旦、放電によって発生した電子が、20kHzの高電圧を利用しなくとも高周波電圧から得られるエネルギーにより電子が気体の電離持続を行えるようになったためと考えられる。

【0107】領域cは、電極全面に高周波放電が形成された状態であり、領域b同様、20kHzの高電圧を切っても、高周波電圧単独で放電を維持できる。発光強度の強い放電が、ほぼ電極全面に形成されているため、被処理体8の処理を均一に行うのに最も適した条件である。このようにして得られた放電中を通過させ、活性化した窒素ガスを、被処理体に吹きつけることで、被処理体をプラズマに晒すことなく被処理体8の表面処理が可能となる。

【0108】次に、図7のプラズマ生成装置による表面処理における有機物除去に関する実験結果について説明する。

【0109】

【表1】

処 理 条 件	窒素ガス	酸素ガス
13.56MHz出力: 400W 流量: 10 l/min 誘電体セルギャップ: 1mm ワーク/放電部距離: 6mm	150nm/分	180nm/分
20kHz出力: 200W 流量: 10 l/min 誘電体セルギャップ: 1mm ワーク/放電部距離: 25mm	5nm/分以下	5nm/分以下

【0110】表1は、シリコン基板上に塗布したレジストを除去した時の除去速度である。処理条件は、13.56MHz出力400W、窒素ガス流量10l/min、ワークと放電部の距離は、約6mmに設定した。誘※50

※電体1端面からワークまでの距離は約1mm程度である。この時のレジスト除去速度は、レジスト深さ方向でガスの吹き出し直下において、150nm/minが得られた。

【0111】比較のため、同一装置を用いて酸素ガスによりレジストをアッシングした結果を表1に示した。処理条件は、ガス種が異なる以外、窒素ガス処理と同一条件としている。酸素ガスによる除去速度は、180 nm/min程度であり、窒素ガスによるレジスト除去は、酸素のアッシング処理速度とほとんど差異が無いことがわかる。また、酸素ガスによるアッシングは放電部と被処理体の距離が離れるにつれて、アッシング速度が減少する割合がおおきく、窒素ガスを用いた場合には、比較的距离が離れても有機物の除去処理がされた。これは、放電中で生成される窒素の活性種の寿命が酸素の活性種より長いこと、より拡散して処理反応が起きるためと推定される。

【0112】また、周波数条件が異なる処理についての比較も行った。一般的に、図7のような間接放電方式の場合、有機物除去速度を向上させるには、放電部を被処理体に接近させるか印加出力を増加させるとよい。放電部を被処理体に接近させるのは、放電部で生成された活性種が被処理体に輸送される過程で、輸送距離が短いほど活性種の減衰が小さいため被処理体に多くの活性種が到達できるからであり、印加出力を増加させることにより、放電中に生成する活性種の絶対数が増加するからである。しかしながら、20 kHzの高電圧を用いた場合、印加される電圧が高いため、ある出力以上になると一對の電極間で放電が維持されるだけでなく、被処理体との間で放電が発生し、場合によっては被処理体が損傷してしまう。本実施例での20 kHzの低周波高圧電源を用いた比較実験では、被処理体と電極の距離は、印加出力が200 Wの時、約25 mm以上離さなければならない。これを処理条件とした時の20 kHzの低周波電源によるプラズマ処理では、窒素ガスのみならず酸素ガスを用いた場合においてもレジスト除去速度は極めて遅く、5 nm/min以下であった。

【0113】以上の結果から、周波数の高い13.56 MHz高周波放電では、被処理基板を放電に晒すことなく、プラズマをより被処理体に接近させる事ができ、且つ印加可能な出力を増加させる事ができるため高密度のプラズマが形成できる。その結果、生成された高密度の活性種が被処理体に到達する事ができ、処理の高速化が図れた。

【0114】ところで、本実施例において、空気を用いて同一条件にてレジストの除去を試みたが、レジストは全く除去されなかった。そこで窒素の酸素に対する混合率を

$$\left(\frac{\text{窒素流量}}{\text{窒素流量} + \text{酸素流量}} \right) \times 100\%$$
と定義し、いくつかの混合率にて確認してみた結果、図9に示す様に、混合率99%以上及び20%以下においてレジスト除去効果を有し、その間の混合率のガス条件では、全くレジストが除去されない事がわかった。

【0115】この理由については、以下の様に考えられ

る。まず、混合率20%以下での反応は、従来の酸素アッシングと同様、酸化による有機物除去現象と推定される。これに対し、混合率99%以上における反応は、プラズマ中で形成された窒素の活性種とレジストの反応で、レジストの酸化反応ではなく、窒化反応またはエネルギーの比較的高い粒子により有機物が分解されと考えられる。

【0116】しかしながら、放電中、酸素がある一定以上混入すると、窒素の活性種と酸素の活性種が反応し、比較的稳定な窒素酸化物が形成される。この安定な窒素酸化物は、有機物と反応することなく排気され、有機物反応は起きない。空気の窒素の酸素に対する混合率は約80%程度であるため、窒素酸化物の影響により有機物の除去ができなかったと推定される。

【0117】図10は、本発明に関する第6の実施例であり、有機物除去方法を実施する装置の概略的な構成図である。第5の実施例と共通部分については同一符号で示し、詳細な説明は省略する。

【0118】すなわち本実施例においては、誘電体1を挟んで、接地された電極2bと電極2aが設置されている。電極2aには13.56 MHzの電源10がインピーダンス整合器6を介して接続されている。電極2a及び電極2bには、内部にヒータが設置されており、所定の温度まで電極を加熱し一定に保つことが出来る。

【0119】次に、放電手順を説明する。まず、電極2a及び電極2bをヒーターにより加熱し、間接的に誘電体1の放電面を暖める。誘電体1の放電面を暖めるのは、表面からの二次電子又は熱電子の放出性を高めるためのものであり、この二次電子又は熱電子の放出が多いほど放電開始がし易くなる。したがって、誘電体1の放電面の表面温度が高いほど放電がし易い。誘電体1表面が暖まった後、誘電体1のセル内（ガス流路23）に窒素ガスを導入し、13.56 MHzの電圧を電極2aに印加する。本実施例では、電極2a、2bの加熱温度を200℃に設定したところ、13.56 MHzの高周波電圧で窒素ガス単体で放電が開始することが出来た。すなわち、第5の実施例同様、窒素ガスを用いて高速のレジスト除去ができた。

【0120】電極を加熱する手段は、電極2a又は電極2bの内部に設置したヒーターでなくとも、誘電体1の放電面を外側から赤外線等を用いて加熱する手段であっても構わない。さらには、放電面の材料が二次電子放出の高いもの、もしくは熱電子放出の高いものであることが望ましい。例えば、SrO、CaO、BaO等は仕事関数が小さく、比較的表面の温度が高くなくても熱電子が放出しやすいので電極表面材料に適している。これら材料は、誘電体表面に薄膜として構成されていても構わない。

【0121】次に、本発明による窒素ガスを用いた被処理体の表面処理による濡れ性改善の実施例について説明

する。

【0122】本実施例に用いた表面処理装置は、第5及び第6の実施例と同一処理装置であり、詳細な説明は省略する。

【0123】すなわち被処理体8としてガラス基板を用いて、本発明による表面処理方法によりガラス基板に活性な窒素ガス吹き付け処理を行い、純水の接触角により基板表面の濡れ性について評価を行った。評価用に用いたガラスは、OA-2。処理前のガラス表面の純水の接触角は、平均70度であった。

【0124】図11は、ガラス基板の処理時間による接触角の変化を示す。比較のため、周波数の異なる条件について評価した結果についても示した。20kHzの周波数を用いた処理の場合、第1の実施例において既に説明したとおり、高電圧を用いるため、条件に制約があり、表1に示した有機物除去条件と同一条件にて比較評価している。図11からも解るように、本発明による13.56MHzを用いた窒素ガス放電処理は、20kHzの放電処理に比べ、濡れ性が明らかに短時間で飽和する。

【0125】ところで、本実施例において、空気を用いた濡れ性の改善に処理について試みてみたが、ガラス基板表面の濡れ性の改善は極めて遅く、接触角が飽和するまでに5分以上かかった。そこで窒素の酸素に対する混合率を

$$(\text{窒素流量} / (\text{窒素流量} + \text{酸素流量})) \times 100\%$$

と定義し、処理時間30秒における接触角について混合率を変化させ確認してみた結果、図12に示す様に、混合率99%以上及び20%以下においては濡れ性の改善処理の速い条件があることが判明した。

【0126】濡れ性の場合、幾つかの要因が考えられるが、現在のところ、濡れ性の処理速度改善効果の高い条件が、窒素ガスプラズマでも述べた有機物除去条件とほぼ一致していることから、基板表面に付着している有機物の汚れが除去された事による基板表面のクリーニング効果が大きいと推定される。但し、窒素ガスを用いた場合には、基板表面にNH基等の親水基が生成していることが推定される。したがって、濡れ性の改善のために用いるガスとしては、窒素ガスが望ましい。

【0127】図13は、第7実施例の斜視図と断面図である。この実施例は、局所的な表面処理を容易に行えるようにしたもので、例えば石英などの誘電体から形成したパイプ82によってガス流路23が形成してある。また、パイプ82の直径方向両側には、第1電極2aと第2電極2bとが配設してあり、これらの電極間でプラズマを生成するようになっている。そして、パイプ82には、ガス導入管84が接続してあって、同図(2)の矢印に示したように、ガス導入管84を介して放電用ガス86をガス流路23に供給できるようにしてある。この第7実施例によるプラズマの生成は、第1実施例と同様

に行うことができる。

【0128】図14は、第8実施例を示したものであって、被処理体のバッチ処理用のプラズマ生成装置である。本実施例においては、チャンバー90内にガス流路23を形成しているパイプ状の誘電体92が配設してある。そして、誘電体92の一端には、ガス導入管94が接続してあって、ガス流路23に放電用ガス86を導入できるようにしてある。また、誘電体92の他端には、フレキシブルパイプなどからなるプラズマ供給管96が接続してある。このプラズマ供給管96は、先端が処理ボックス98に接続してある。処理ボックス98の内部には、多数の被処理体8がラック100などに配置した状態で収納してある。

【0129】このように構成した第8実施例においては、誘電体92の上下に配置した電極2a、2b間に高周波電圧を印加し、第1実施例と同様にしてプラズマを発生させる。そして、プラズマの発生に伴い生成された活性種をプラズマ供給管96を介して処理ボックス98に導入して被処理体8に照射し、一度に多数の被処理体8のアッシングやエッチングなどを行う。

【0130】図15は、第9実施例の断面図と斜視図であって、エッチングなどに適した直接放電処理用のものである。このプラズマ生成装置102は、一方の誘電体104がコ字状に形成してあって、接地電極106の凸部を跨いで配置させるようになっている。そして、誘電体104と接地電極106とは、長手方向に相対移動できるようにしてある。

【0131】誘電体104の上部には、高周波電極108が設けてあるとともに、ガス供給ヘッド110が取り付けられている。また、接地電極106の凸部上面には、被処理体8が配置される板状の誘電体112が設けてあり、この誘電体112と誘電体104とでガス流路23が形成される。このように構成した第9実施例においては、被処理体8を直接放電に晒すことができるため、迅速なエッチングなどの表面処理を行うことができる。

【0132】図16は、さらに他の実施例を示したものである。図16において、プラズマ生成装置114は、ガス流路23が上下の誘電体116、118によって形成してある。また、プラズマ生成装置114は、高周波電極120と接地電極122とが誘電体116、118を挟んで対向するように設けてある。そして、誘電体116の上部には、高周波電極120を覆ってカバー124が取り付けられている。このカバー124の内面と高周波電極120との距離は、誘電体120、122間の距離(放電ギャップ)dより大きくしてある。また、このカバー124の内部には、空気より放電しにくい流体、例えば四フッ化炭素ガスが封入してある。

【0133】このように構成したことにより、高周波電極120に高周波電圧を印加することによる沿面放電を防止することができる。すなわち、ヘリウムガスなどの

希ガスを混入せずにプラズマを発生させる場合、希ガスを混入した場合よりも高電圧を必要とする。特に、四フッ化炭素ガスなどの空気より放電しづらいガスを使用する場合は、沿面放電が発生するおそれがあり、沿面放電が発生すると電圧が低下して放電の維持が困難となってプラズマを生成することができない。そこで、カバー124内に空気より放電しにくく四フッ化炭素ガスなどを封入して沿面放電を防止する。

【0134】なお、四フッ化炭素ガスに代えて絶縁油などを封入してもよい。また、図16の破線に示したように、誘電体116にカバー124内とガス流路23とを連通する連通孔126を形成し、カバー124内に流入させた四フッ化炭素ガスを連通孔126を介してガス流路23に供給するようにしてもよい。このように、カバー124を介して四フッ化炭素ガスをガス流路23に供給するようにすると、沿面放電の防止が図れるとともに、装置を小型化することができる。

【0135】なお、沿面放電の防止を図るために、電極の近傍には何も配置せず、電極のみにすることが望ましい。そして、電極の近くに何かを配置する場合には、望ましくは2mm/v以上の距離をおくとよい。また、誘電体は、ガス流路を形成する面ができるだけ凹凸の少ない平なものを使用することが望ましく、平均粗さが0.02μm以下にすることが望ましい。これは、凹部が存在すると、その部分に電界が集中し、部分放電が生じて望ましくないことによる。

【0136】さらに、図2に示したような場合、高周波電極60は、セル（誘電体）44からはみださないようにすることが望ましく、セル44の端部より1cm以上内側に配置することが望ましい。これは、電極がセルの端からはみだすと、セル44の側面をつたわった沿面放電を生じやすいことによる。

【0137】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、希ガスを使用せずに、又は希ガスに対する酸素ガスや四フッ化炭素ガスなどの割合を多くしたガスを用いて容易に大気圧プラズマを生成することができ、高価な希ガスの使用量の大幅な削減を図れて、表面処理に利用した場合に、表面処理のコスト低減と処理速度の向上を図ることができる。

【0138】また、本発明によれば、大気圧下、ヘリウムを用いず安価な窒素ガスを使用して放電できるのでランニングコストが低減できる。さらには、ヘリウムを用いなくとも、窒素ガスや酸素ガスのような反応性ガスにより数MHz以上の高周波電圧を用いて大気圧下放電が容易にでき、処理の高速化が可能である。また、大気圧下、窒素ガスを用いた高周波放電の実現により、酸素ガスを用いる事なく、酸素処理同様、有機物を除去や基板表面の濡れ性の改善ができるので、酸化を問題とする被処理体又は発火等の危険性がある雰囲気においての被処

理体の処理に適用でき、新たなプロセスが提言できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の概略構成図である。

【図2】本発明の第2実施例の説明図であって、(1)は斜視図であり、(2)は平面図であり、(3)は(2)のA-A線の沿った断面図である。

【図3】第2実施の形態に係るプラズマ生成装置による一定の酸素ガス流量に対するヘリウムガス流量と、グロー放電を開始時およびグロー放電OFF時における高周波入力電力との関係を示し図である。

【図4】第2実施の形態に係るプラズマ生成装置による一定の四フッ化炭素ガス流量に対するヘリウムガス流量と、グロー放電を開始時およびグロー放電OFF時における高周波入力電力との関係を示し図である。

【図5】第3実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の断面図である。

【図6】第4実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の断面図である。

【図7】第5実施例の概略構成図である。

【図8】低周波放電に高周波出力を重畳することによって得られる放電の発光強度を示す特性図である。

【図9】窒素ガスの酸素ガスに対する混合率による有機物除去速度を示す特性図である。

【図10】第6実施例の概略的な装置構成図である。

【図11】窒素ガスの周波数によるガラス基板表面の処理時間による接触角を示す特性図である。

【図12】窒素ガスの酸素がすに対する混合率によるガラス基板表面の処理時間による接触角を示す特性図である。

【図13】第7実施例の斜視図と断面図である。

【図14】第8実施例の断面図である。

【図15】第9実施例の断面図と斜視図である。

【図16】さらに他の実施例の説明図である。

【符号の説明】

1	誘電体
2a、2b	電極
3、5	フィルター回路
4	昇圧トランス
6	インピーダンス整合器
7	ステージ
8	被処理体
9	低周波電源（20kHz電源）
10	高周波電源（13.56MHz電源）
11	窒素生成器
12	中間チャンバー
13	ガス供給スリット
20	ヒーター
21	チャンバー
22	プラズマ生成領域

31

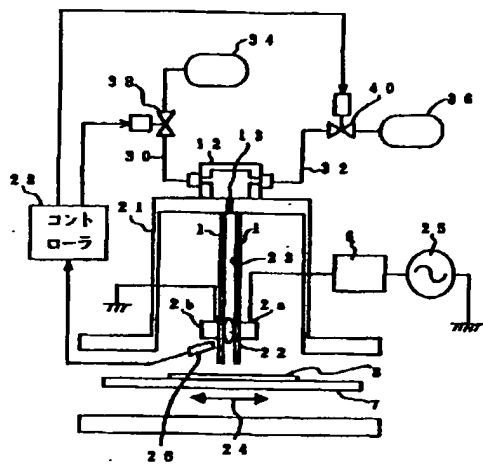
32

- 23、46 ガス流路
 25 高周波電源
 26 アラズマ検出手段（光センサ）
 28 制御手段（コントローラ）
 34、38 第1ガス供給手段（酸素ガスボンベ、流量制御弁）
 36、40 第2ガス供給手段（ヘリウムガスボンベ、流量制御弁）
 42 アラズマ生成装置
 44 セル（誘電体）

- 58 低周波電極
 60 高周波電極
 66 接地電極
 70、72 アラズマ生成装置
 82 パイプ
 86 放電用ガス
 98 処理ボックス
 108、120 高周波電極
 106、122 接地電極

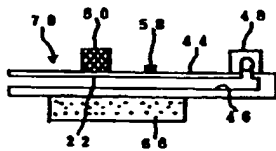
10

【図1】

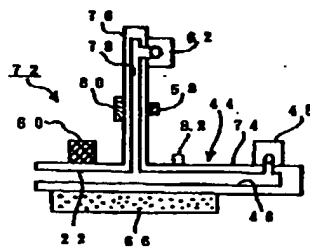


- 1: 誘電体
 2a, 2b: 電極
 8: 被処理体
 22: プラズマ生成領域
 26: 光センサ
 28: コントローラ
 34: 酸素ガスボンベ
 36: ヘリウムガスボンベ
 38, 40: 流量制御弁

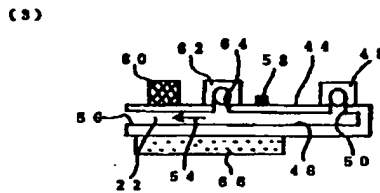
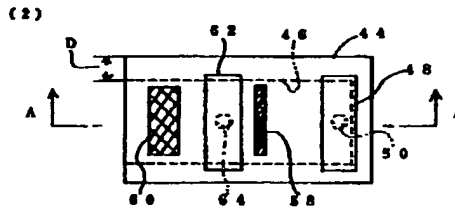
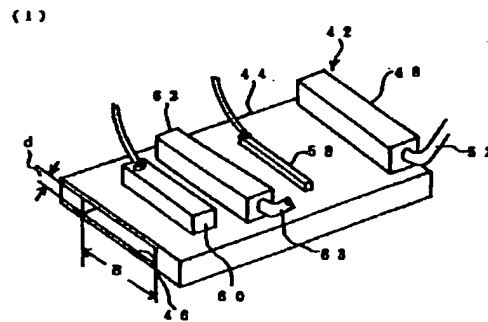
【図5】



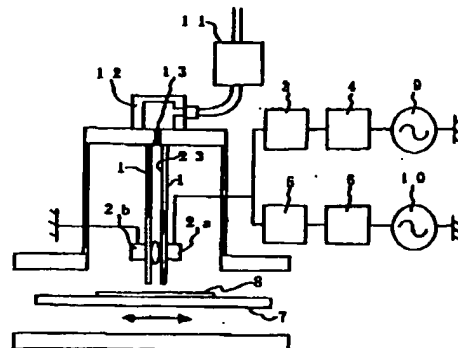
【図6】



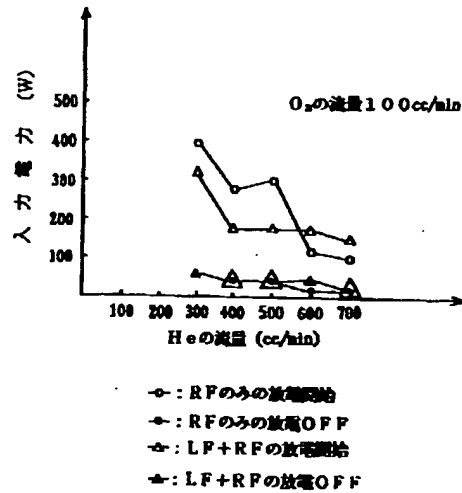
【図2】



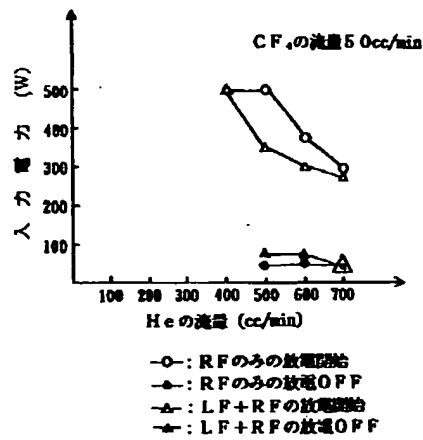
【図7】



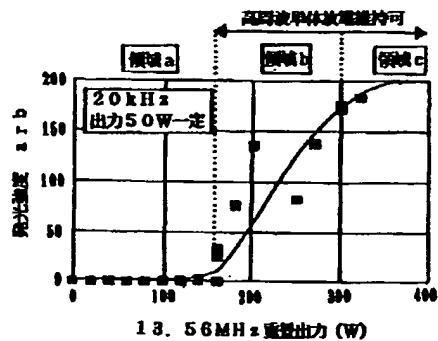
【図3】



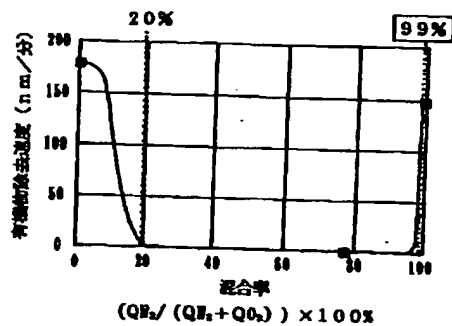
【図4】



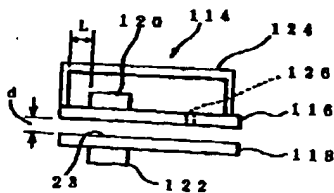
【図8】



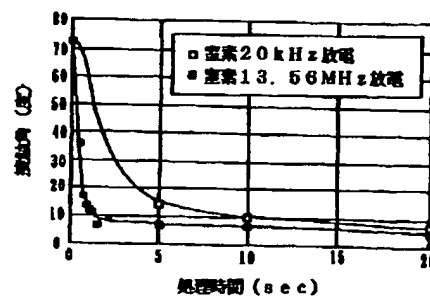
【図9】



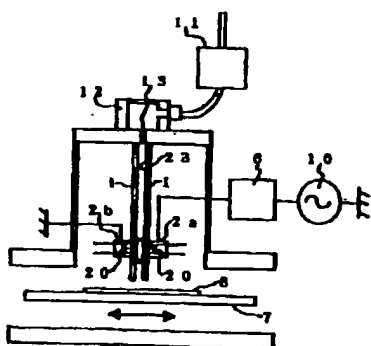
【図16】



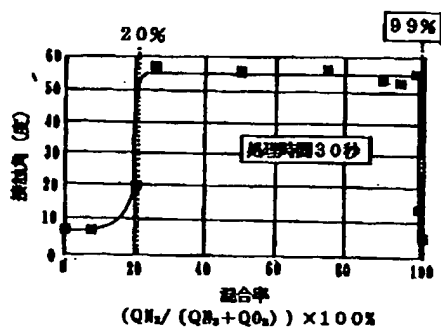
【図11】



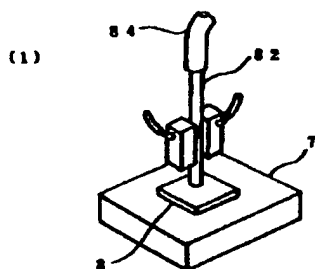
【図10】



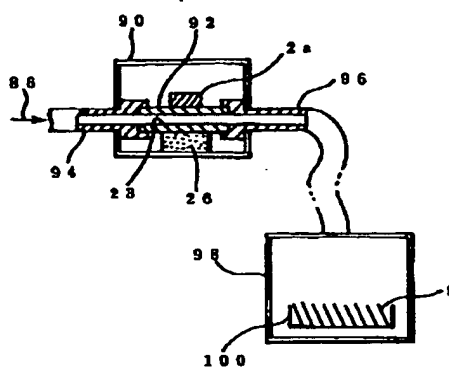
【図12】



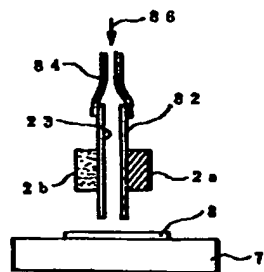
【図13】



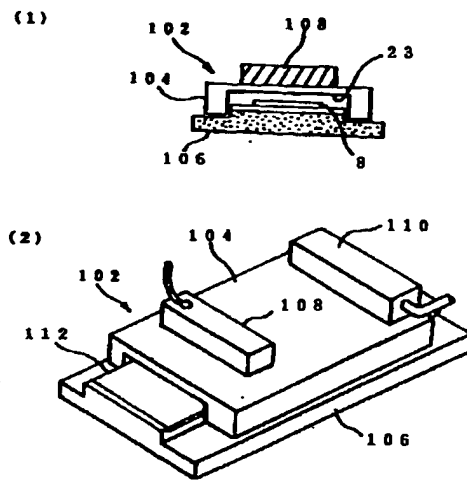
【図14】



(2)



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 森 義明
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内